



TITLE:

充填層触媒反応装置の研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

橋本, 健治

CITATION:

橋本, 健治. 充填層触媒反応装置の研究. 京都大学, 1964, 工学博士

ISSUE DATE:

1964-12-22

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k434>

RIGHT:

充填層触媒反応装置の研究

橋 本 健 治

充填層触媒反応装置の研究

橋 本 健 治

充填層触媒反応装置の研究

目 次

| | |
|---|----|
| 緒 論 | 1 |
| § 1 充填層触媒反応装置の研究の概況 | 1 |
| § 2 本論文の目的と内容 | 3 |
| 第 I 編 充填層触媒反応装置の設計理論 | 6 |
| 第 1 章 充填層触媒反応装置の設計法 —— 簡易モデル法 —— | 7 |
| § 1.1 緒 言 | 10 |
| § 1.2 解 法 | 10 |
| 1.2.1 基礎方程式 | 10 |
| 1.2.2 モデル反応管の概念 | 12 |
| 1.2.3 中心軸上の温度と反応率の計算式 | 14 |
| 1.2.4 平均温度と平均反応率の計算式 | 17 |
| § 1.3 Φ , Ψ の算出式および線図 | 19 |
| 1.3.1 反応速度のモデル化 | 19 |
| 1.3.2 モデル反応管における温度分布解 | 21 |
| 1.3.3 Φ , Ψ_m , Ψ_g の算出式 | 23 |
| 1.3.4 オノ種モデルにおける代表反応速度, \bar{R} のとり方 | 25 |
| § 1.4 具体的な計算方法 | 33 |
| 1.4.1 総括伝熱係数 k_0 | 33 |
| 1.4.2 簡易モデル法による計算 (オノ種モデル使用) | 35 |
| 1.4.3 計算の具体例 | 36 |

| | | |
|--------|--------------------------|----|
| § 1.5 | 結 言 | 44 |
| | オ1章およびオ2章使用記号 | 44 |
| | オ1章引用文献 | 47 |
| 第 2 章 | 充填層の総括伝熱係数に対する反応熱 の影響 | 49 |
| § 2.1 | 結 言 | 49 |
| § 2.2 | 総括伝熱係数の定義式 | 50 |
| § 2.3 | 反応を伴う場合の h_0 | 52 |
| § 2.4 | 充填層での熱移動に対する反応係数 | 54 |
| § 2.5 | オ2種およびオ3種モデルによる反応 係数 | 61 |
| § 2.6 | 結 言 | 65 |
| | オ2章引用文献 | 65 |
| 第 II 編 | 反応装置設計に必要な基礎データ | 67 |
| 第 3 章 | ベンゼンの気相水素添加反応の速度式 | 68 |
| § 3.1 | 結 言 | 68 |
| § 3.2 | 実験装置および実験方法 | 69 |
| 3.2.1 | フロー・ダイアグラム | 69 |
| 3.2.2 | 反応管 | 71 |
| 3.2.3 | 触媒および原料物質 | 72 |
| 3.2.4 | 分析方法 | 73 |
| 3.2.5 | 実験方法 | 73 |
| § 3.3 | 見掛けの反応機構 | 73 |
| 3.3.1 | 副反応、逆反応および均一系反応 | 73 |
| 3.3.2 | 反応速度の算出法 | 74 |
| 3.3.3 | 触媒の活性化条件および安定性 | 74 |
| 3.3.4 | 外部拡散の影響 | 76 |
| 3.3.5 | 実験結果および反応機構の検討 | 76 |

| | | |
|-------|---------------|----|
| § 3.4 | A型触媒に対する反応速度式 | 84 |
| 3.4.1 | 初期反応速度式 | 84 |
| 3.4.2 | K_C の算出方法 | 86 |
| § 3.5 | C型触媒に対する反応速度式 | 88 |
| 3.5.1 | 実験装置と方法 | 88 |
| 3.5.2 | 実験条件および実験結果 | 89 |
| 3.5.3 | 反応速度式 | 89 |
| 3.5.4 | 反応速度線図 | 90 |
| 3.5.5 | 近似反応速度式 | 92 |
| § 3.6 | 結 言 | 94 |
| | オ 3 章使用記号 | 95 |
| | オ 3 章引用文献 | 96 |

第 4 章 ベンゼンの水素添加反応装置内の

| | | |
|-------|-------------|-----|
| | 温度分布と濃度分布 | 96 |
| § 4.1 | 結 言 | 98 |
| § 4.2 | 実験装置および実験方法 | 98 |
| 4.2.1 | フローダイアグラム | 98 |
| 4.2.2 | 積分反応器 | 100 |
| 4.2.3 | 触媒および原料物質 | 101 |
| 4.2.4 | 実験方法 | 101 |
| 4.2.5 | 実験条件 | 102 |
| § 4.3 | 実験結果と考察 | 103 |
| 4.3.1 | 実験結果 | 103 |
| 4.3.2 | 副反応 | 108 |
| 4.3.3 | 触媒粒子とガスの温度差 | 109 |
| § 4.4 | 結 言 | 109 |
| | オ 4 章使用記号 | 110 |
| | オ 4 章引用文献 | 110 |

| | |
|--------------------------|-----|
| 第 5 章 元塊層内の伝熱特性 | 112 |
| § 5.1 緒 言 | 112 |
| § 5.2 実験装置および実験方法 | 112 |
| 5.2.1 実験装置 | 113 |
| 5.2.2 実験方法 | 114 |
| 5.2.3 実験条件 | 114 |
| § 5.3 実験結果 | 115 |
| § 5.4 計算方法 | 116 |
| 5.4.1 有効熱伝導度 k_e の計算法 | 116 |
| 5.4.2 壁境膜伝熱係数 h_w の算出法 | 119 |
| 5.4.3 計算例 | 119 |
| § 5.5 相関式および考察 | 120 |
| 5.5.1 有効熱伝導度 k_e | 120 |
| 5.5.2 壁境膜伝熱係数 h_w | 124 |
| § 5.6 結 言 | 128 |
| オ 5 章使用記号 | 130 |
| オ 5 章引用文献 | 131 |

第 III 編 設計理論の実験的検証 133

| | |
|--------------------------------|-----|
| 第 6 章 簡易モデル法の実験的検証 | 134 |
| § 6.1 緒 言 | 134 |
| § 6.2 簡易モデル法による計算 | 134 |
| 6.2.1 ベンゼンの水素添加反応 | 134 |
| 6.2.2 SO_2 の空気酸化反応 | 143 |
| 6.2.3 ニトロベンゼンの水素添加反応 | 148 |
| 6.2.4 温度分布の相似性の仮定に対する検討 | 148 |
| § 6.3 <i>Smuth</i> の有限差分法による計算 | 150 |
| 6.3.1 計算法 | 150 |

| | | |
|---------|-----------------------|-----|
| 6.3.2 | ベンゼンの水添反応 | 154 |
| 6.3.3 | SO ₂ の酸化反応 | 155 |
| § 6.4 | 結 言 | 156 |
| | オ 6 章使用記号 | 156 |
| | オ 6 章引用文献 | 158 |
| 第 7 章 | 反応係数中の実験的検証 | 160 |
| § 7.1 | 結 言 | 160 |
| § 7.2 | 計 算 法 | 160 |
| 7.2.1 | 理論の概要 | 160 |
| 7.2.2 | 計 算 例 | 162 |
| § 7.3 | 考 察 | 167 |
| § 7.4 | 結 言 | 167 |
| | オ 7 章の使用記号 | 168 |
| あ と が き | | 170 |

結 論

§ 1. 充填層触媒反応装置の研究の概況

近年、化学反応の開発・工業化の過程において、従来の化学工学が単位操作に偏していた欠陥が指摘され、工業反応装置を研究対象とする反応工学の重要性が認識されるようになった。

反応工学においては、各種の化学反応の工学的解析ならびに反応装置の設計が重要な課題になるが、特に気相触媒反応は工業的にも、広範囲に実用化されている重要な反応形式である。たとえば、アンモニア合成、エチレンの酸化によるエチレンオキシドの合成、石油の接触改質など数多くの反応がある。それゆえ、気相接触反応装置の設計は反応工学の中でも重要な分野である。とくに、反応流体以外の適当な熱媒体を用いて、触媒層を外部から加熱、冷却する形式のいわゆる外部熱交換式の充填層触媒反応装置は工業的に最も広く採用されている。

触媒反応装置設計の第一義的目的は、要するに適当な操作条件を設定して、希望する組成の反応生成物を得るのに必要な触媒量を計算することにある。しかし、多くの触媒反応は、高温で、多量の反応熱を伴うから、この熱量を除去（補給）する必要がある。その結果、触媒層内の管軸ならびに半径方向に温度分布が生じる。さらに、反応速度は温度の変化に伴ない大きく変わるから、反応管内の設計には、触媒層内の温度分布を正確に知る必要がある。また、触媒反応は最適な温度範囲を持っており、それ以外では触媒活性が急激に低下したり副反応が支配的になったりして製品の収率が低下する場合が多い。この意味から反応管内の温度分布を知ることが、触媒を最適な温度範囲で使用する上からもぜひ必要である。

このように、触媒反応装置の設計は、化学反応過程と伝熱、さらには流体力学、物質移動といった物理的および装置工学的な要素が複雑に組合わさった現象を取扱わねばならない関係上、多くの問題点を持っている。

外部熱交換式の充填層触媒反応装置の三次元的な設計理論については、従来から多くの研究が発表されているが、それらを分類すれば解析的方法と逐次計算法（図解法も含めて）に大別される。前者は、基礎方程式中の反応速度を含む項を適当な仮定を設けることによって線形化して解析解を得る方法であり、仮定のとり方によって問題が残る。一方、逐次計算法は基礎式を数値計算によって解く方法であって精度は高いが計算が煩雑になる。両方法ともそれぞれ特長を持っているが、反応速度が一般に温度・濃度・触媒などの複雑な関数であることから、やはり後者の逐次計算法が实际的であろう。そこで、反応速度に対しては何等の仮定も設けず、しかも適当な方法によって三次元的な逐次計算の過程が簡略化できれば一層実用上便利であろう。

反応装置内の現象は複雑であって、何れの解法においても基礎方程式の導出に際して、触媒層をモデル化して比較的単純に解釈しているわけである。したがって基礎式誘導に必要な仮定条件についてはあくまで実証的立場から、それらの妥当性を検討する必要がある。しかるに理論的研究は数多く発表されているが、実験的に設計理論を吟味した報告は少ない。

さて、触媒反応管内の温度分布および濃度分布を計算するには、第Ⅰ章で述べるように微分反応速度表式、伝熱・物質移動の特性値が基礎資料として必要である。逆に、設計理論を実験的に検討するには、反応管内の温度・濃度分布の詳細を始めとして、反応速度・伝熱・物質移動のデータが必要である。また反応速度は勿論実験的に測定せねばならない。物理的な特性値については現在ではかなり基礎的資料が蓄積され、物性値がわかれば推算できるが、より正確な値を得るには反応時の操作条件に近い状態で

実験的に測定することが望ましい。

このように、設計理論の実験的検証には 広範囲でかつ系統的な実験が必要であり、困難な課題であるために、これ迄の実験報告としては、Smith 一派による亜硫酸ガスの空気酸化に関する一連の研究があるに過ぎない。それゆえ 詳細な実験結果の集積が望まれており、それによつて 各種の設計方法が正しく比較され現象に対する理解が深められるであろう。

§ 2. 本論文の目的と内容

以上の所論から、本研究においては、外部熱交換式の充填層触媒反応装置に対する合理的でしかも実用的な設計法の確立を目的として 理論的ならびに実験的な研究を行なつた。

本論文は 3 編、7 章から成立している。オI 編は理論的研究の成果を記述している。まずオI 章では 充填層触媒反応管内の温度分布ならびに組成分布を管軸および半径方向について計算する「簡易モデル法」を提出した。その方法は次の通りである。すなわち反応速度を適当に簡略化した以外は実際の反応管と同一特性を持つ仮想的なモデル反応管の概念を導入し、この2つの反応管の半径方向の温度分布の間に幾何学的な相似関係が成立すると仮定して、基礎方程式の簡易化をはかり、近似的な解法を導いた。

次にオII 章では、オI 章のモデル反応管の概念を適用して、充填管の総括伝熱係数 h_0 に対する反応熱の影響を論じた。 h_0 に対する反応の影響を示す値として、反応係数 ϕ の概念を導入してオI 章で提案した モデル反応管と実際の反応管の温度分布の相似性を仮定すると、解析が困難な実際の ϕ の代わりにモデル反応管の ϕ の値を近似的に使用できる。そして三種類のモデルに対する ϕ の線図を作成した。この線図は「簡易モデル法」の計算に活用できる。

化学反応による発熱を伴う場合の総括伝熱係数の値は反応の

ないときに比較して増加する。その増加割合はパラメータ η ($= h_w R_w / k_e$) の値が大きい程著しい。ただし、 k_e は有効熱伝導度 h_w は壁境膜伝熱係数 R_w は反応管の半径を表わす。

オII編の目的は、オI編における理論的研究を実験的に検討するのに必要なデータを集積することにある。先ずオ3章ではベンゼンの気相水素添加によるシクロヘキサン合成反応についての速度論的研究を行なった。使用した触媒はニッケル・珪藻土触媒で 3×3 (mm) に成型されている。

内径 22 mm の微分型反応器を用いて、温度 $120 \sim 220^\circ\text{C}$ の範囲内で初期反応速度および原料中に生成物のシクロヘキサンを加えた場合の微分反応速度を測定した。その結果を *Hougen* の解析法に従い検討することにより見掛けの反応機構を明らかにして反応速度式を決定した。

次にオ4章においては内径 50 mm の積分反応管内にニッケル・珪藻土触媒を充填して、ベンゼンの水素添加反応を行ない管内の温度と組成分布を管軸ならびに半径方向に詳細に測定した結果を述べる。

層内の半径方向の温度分布は管軸方向に移動可能な7本の熱電対を測定した。触媒層入口において、ベンゼンに対する水素のモル比を20から60の水素大過剰の条件下で実験を行なったので触媒の活性は実験中一定に保持できた。したがって実験の再現性も良好であり、精度の高い実験結果が得られている。

充填層触媒反応装置の設計には、有効熱伝導 k_e 、壁境膜伝熱係数 h_w および総括伝熱係数 U_o の値が必要である。

そこでオ5章においては、オ4章の装置を一部改良して、反応実験に近い状態において伝熱特性値を測定する。そして、実験結果と矢木、国井らの理論との比較検討を行なった。

最後のオIII編においては、オI編の理論的研究の妥当性をオII編の実験データを基礎にして総合的に検討する。まず、オ6章では簡易モデル法によってベンゼンの水素反応管内の温度ならび

に反応率分布を計算して、その結果をオ4章の実験結果と比較した。そのときの反応速度ならびに伝熱特性値にはオII編の結果を使用している。温度分布および反応率分布ともに計算値は実験値と良好な一致を示した。さらに *Smuth* らが行なった SO_2 の空気酸化実験の結果に対しても本法を適用し、簡易モデル法の有用性を立証した。

したがって 簡易モデル法の計算過程で用いる反応係数中の概念の妥当性も当然明らかになったと考えられるが、さらに次のオ7章では、反応係数中の近似推定法それ自身の信頼性をベンゼンの水添反応の実験結果を用いて直接検討した。その結果、総括伝熱係数 k_0 の値は反応熱の影響によって増加することが明らかになり さらに反応時の総括伝熱係数がオ2章の理論によって、充分の精度をもって推定できることが実験的に立証できた。

第I編 充填層触媒反応装置の設計理論

本編においては、充填層触媒反応装置の設計に関する理論的研究を行なう。

オ1章では、簡便で実用的な「簡易モデル法」の理論を述べ、具体的な計算方法を解説した。次にオ2章では、モデル法と関連して、総括伝熱係数 h_0 に対する反応熱の影響を推定する方法を提出している。

第1章 充填層触媒反応装置の設計法

—簡易モデル法—

§ 1.1 結 言

オ 1 章においては、充填層触媒反応管内の温度分布ならびに反応率分布を計算する簡便な解法を述べる。ここで提出する設計法を便宜上「簡易モデル法」(Simplified model method)と呼ぶことにする。

さて、外部熱交換式の充填層触媒反応装置に対する設計理論については、従来から多くの研究者によって論じられてきた。それらを総合分類してみると、基礎方程式において半径方向の温度や反応率の分布が考慮されているか否かにより、三次元的方法と二次元的方法に大別される。さらに何れの取扱いにおいても基礎式の解法としては、1) 解析的解法 2) 逐次計算法、3) 図解法 の三つに分類できる。¹⁾

反応管径が細く 反応流体の流速が速くて、半径方向の伝熱抵抗が主に管壁に存在する場合か、あるいは反応熱が相対的に小さい場合には、一次元的取扱いが近似的に適用できる。しかし 一般的には、半径方向の温度ならびに温度分布は無視できない。

解析的解法は種々の仮定を設けて 特に一般に温度 濃度などの複雑な非線型関数である反応速度項を大胆に簡略化して線型化することによって、温度 濃度分布の理論式を求めようとするものであり児玉・福井²⁾、前田ら³⁾、Wilhelmら⁴⁾、Ting⁵⁾、Topper⁶⁾らの研究がある。これらの解法は 精度は少々落ちるが、装置の

* 文献 5) にはミスプリントがある。

** 文献 6) の結果には一部誤りがあるから注意すべきである。

特性を把握するのに便利である。しかしながら 反応速度項の近似化および半径方向の物質拡散の影響を無視するなどの欠点を持つ。

これに反して、逐次計算法は 仮定を少なくして、できる限り実際に近い条件で温度・濃度分布を計算しようとする立場であるから得られる解の精度は高いが 反面計算量が多くなる。この種の解法は温度・濃度分布を与える基礎偏微分方程式を有限差分方程式に変換して、逐次計算を進めて行くものであり、改良 Euler 法による Smith の方法⁷⁾ 基礎式を連立一次方程式に直して、Runge-Kutta 法によって解く 久保田らの方法^{8, 9)} がある。しかし、実際の計算のときに解の収束性と安定性の問題に留意しなければならない。Rosenberg ら¹²⁾は、これを避けるために、基礎式に Crank-Nicholson の差分式^{10, 11)}を用いることを提案している。また Beek²⁴⁾は複雑な反応系にも適用できる一般的な基礎方程式を導き、電子計算機による逐次計算法を提出している。

一方、Deans & Lapidus¹³⁾は充填層の不均質な性質に注目し 層内の現象を微分方程式により記述するよりも、ほぼ触媒粒径に等しい円環状のセルを考え、その中で流体は完全混合するとした、差分セル・モデルを提案している。

図解法は数値計算の一部を図的に省略したもので、精度においてはさきの逐次計算法に比較して一般に劣るが、その手段が簡単であるのが特長である。

Hougen-Watson¹⁴⁾は Grossman の方法を簡単化した図解法を発表している。しかし、この方法は半径方向の物質拡散を無視しており さらに反応管中心軸における温度の計算にあいまいな欠点を持っている。これに反して、半径方向の物質拡散の重要性を最初に指摘して、それを考慮に入れた解法を提出したのは Baron¹⁵⁾である。彼は熱および物質の半径方向の移動現象の間に相似性が成立することに着目し、両者のペクレ数が数値的に等

しいとして、計算操作を簡略化したのである。しかしながら、Rep が比較的小さい領域では上記の相似性は成立しない。

以上 従来の研究成果を分類して通覧すると、計算の精度を要求する場合は、やはり三次元的な逐次計算法によるのが妥当であることが理解できる。近年電子計算機の著しい発達により、莫大な計算を短時間で行なえるようになったので、今後はこの方向に研究が進められるであろう。

しかしながら、適当な判断によつて できる限り計算操作を簡略化することは望ましいことであつて 著者が本章で述べる“簡易モデル法”の目的もその奥にある。

一方、Beek & Singer⁽⁷⁾, Hoelscher⁽⁶⁾は充填層の半径方向の温度分布が中心からの距離の簡単な多項式で表わせるものと仮定して、三次元の偏微分方程式を一次元の常微分方程式におきかえて、計算を簡単化した方法を提案した。この取扱法によれば温度分布の形は全管長を通じて不変であり、ある任意の断面における分布は他の断面位置のそれを目盛りだけを変更することによつて重ね合わせることができるものと仮定したことになる。

さて、外部冷却型の充填層反応管内で発熱反応が進行する過程を考えてみよう。一般に反応ガスはほぼ均一な温度と組成で触媒層に入り、触媒の作用で化学反応がおこり触媒およびガスの温度はともに上昇する。それと同時に管壁から発生熱が除かれるから半径方向の温度は中心軸で高く管壁に近づくにつれて低い分布を示す。このように最初一様であつた温度分布が変形して、ガスが管軸方向に進むにつれて次第に放物線形の分布が形成されて行くその様子を模型的に示したのが Fig. 1-1 である。図に示すように、温度分布の形が全管長にわたり相似とすることは正確でない。

もっとも Hoelscher も主張しているごとく 管径が軸長さに比較して小さい場合は 上述のいわゆる過渡的な区間は相対的に短くなろう。しかしながら一般的にいつて、反応管入口付近で急激に反応が進行しその大半を完了する場合が多いから、入口付

近の過渡的温度分布の移行を無視することは妥当でない。

著者はこの点に着目し、反応速度を適当に簡略化した以外は実際の反応管と同一特性を有する仮想的なモデル反応管の概念を導入して、基礎方程式の簡易化をはかり、近似的な解法を提案する。

本解法は、半径方向の温度分布を考慮に入れ、しかも計算手順は一次元的な逐次計算法とほぼ同じという特長を持っている。

§1.2 解 法

1.2.1 基礎方程式

管壁温度が一定であり、外部と熱交換をうける充填層触媒反応管内の温度と濃度分布を与える基礎式は通常次の仮定に基づいて導かれる。⁷⁾

- 1) 触媒とガスの温度差および濃度差は無視小である。
- 2) 管軸方向の熱伝導および物質拡散を無視する。
- 3) 管断面内のガスの流速は一定である。
- 4) 諸物性値は管内で変化しない。

これらの仮定の妥当性については 問題点も多いが、工業反応装置設計の多くの場合に 上記の仮設はほぼ妥当と考えられる。

仮定 1)～4) を承認すると 反応管内の熱収支および物質収支から、定常状態について次式が得られる。

$$-\frac{\partial T}{\partial L} + \frac{k_e}{G_{cp}} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial R} \right) + \frac{r \rho_B (-\Delta H)}{G_{cp}} = 0 \quad (1.1)$$

$$-\frac{\partial f}{\partial L} + \frac{De}{u} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial f}{\partial R} \right) + \frac{r \rho_B M_{av}}{G y_0} = 0 \quad (1.2)$$

境界条件は ¹⁸⁾

$$L = 0 : \quad T = T_0 \quad (\text{一定}) \quad (1.3)$$

$$f = f_0 \quad (\text{一定}) \quad (1.4)$$

$$R = 0 : \quad \partial T / \partial R = 0 , \quad (1.5)$$

$$\partial f / \partial R = 0 \quad (1.6)$$

$$R = R_w : \quad -k_e (\partial T / \partial R) = h_w (T - T_w) \quad (1.7)$$

$$\partial f / \partial R = 0 \quad (1.8)$$

つぎのような変形を行なう。

$$t = T - T_w \quad x = L/R_w, \quad y = R/R_w, \quad \kappa = k_e / G_{cp} R_w,$$

$$\delta = De \rho_f / G R_w, \quad \alpha = \rho_B (-\Delta H) R_w / G_{cp},$$

$$\beta = \rho_B M_{aw} R_w / G y_0, \quad h = h_w R_w / k_e$$

すると、基礎方程式 (1-1), (1-2) はつぎのようになる。

$$-\frac{\partial t}{\partial x} + \kappa \left(\frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial t}{\partial y} \right) + \alpha r = 0 \quad (1.1')$$

$$-\frac{\partial f}{\partial x} + \delta \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial f}{\partial y} \right) + \beta r = 0 \quad (1.2')$$

境界条件は

$$x = 0 : \quad t = t_0 \quad (1.3')$$

$$f = f_0 \quad (1.4')$$

$$y = 0 : \quad \partial t / \partial y = 0 \quad (1.5')$$

$$\partial f / \partial y = 0 \quad (1.6')$$

$$y = 1 : \quad \partial t / \partial y + h t = 0 \quad (1.7')$$

$$\partial f / \partial y = 0 \quad (1.8')$$

ここに、 t は管壁温度を基準 ($=0$) とした反応温度であり、 f

はある着目成分の反応率を示す。また x, y はそれぞれ管軸方向と半径方向の距離を表わす無次元変数である。 r は反応速度である。

1.2.2 モデル反応管の概念

いま問題にしている実際の反応管とは別に 仮想的なモデル反応管を考える。モデル反応管は反応速度を適当に簡略化されているが それ以外の物理的な諸特性は実際の反応管と全く同じであるものとする。

一般に 実際の反応管内では複雑な非線型関数で表わされる反応速度項を含むから 基礎方程式の解析解は得られない。それに反して、モデル反応管では反応速度が適当に単純化されているから たとえば 管内を通じて一定の代表反応速度 \bar{r} で 複雑な関数を近似的に表現されている関係上、温度分布の解析解が容易に得られる利点を持っている。

換言すれば、モデル反応管内で示す温度ならびに濃度分布特性は 実際の反応管内の特性値の近似的な値になっている。そして反応速度の近似程度を高めれば、当然、モデル反応管は実際の反応管に接近するはずである。

さて 実際の反応管と上述のモデル反応管の半径方向の温度分布を同一断面について、それぞれ実線と点線で模式的に Fig.1.1 に示してある。^{*} モデル反応管では反応速度を簡略化した近似温度分布であるから、温度の絶対値そのものは当然実際の反応管の数

* Fig. 1.1において 実線と点線の大小関係が右から2番目では、他と異なって実線が高くなっている。これは モデルおよび実際の反応管の温度分布を比較したときに あらゆる軸方向位置において、常に一方が他方よりも大きいと限らないことを示している。

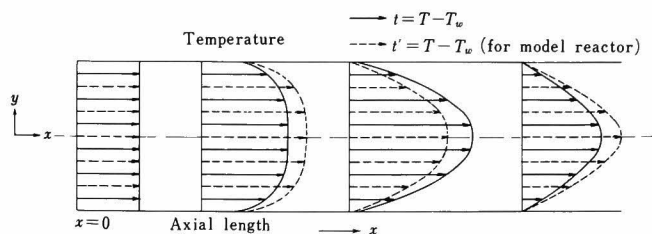


Fig. 1.1

実際の反応管およびモデル反応管における
半径方向温度分布の過度的変化

値と異なるであろう。しかし、最初入口付近で均一であった温度分布が順次変化して、放物線型に近づく様子は両者同じであろう。したがって近似的に各断面において、温度分布の形は互に幾何学的相似関係にあると考えることができる。

以下の解法において比較的容易に解析解が得られるモデル反応管の近似的な温度分布式を利用するわけであるが、その時に得られる温度の絶対値そのものを使用するのではなく、両反応管の温度分布に対する相似性の仮定を採用する方が、より高い近似であると考えられる。

上述の考察から次の仮定を導くことができる。

- 5) 反応管内の任意の断面内の半径方向の温度 ($t = T - T_w$) の分布は 反応速度項を適当に簡略化した以外は実際の反応管と同じ物理特性を有するモデル反応管の同一断面の温度分布に幾何学的に相似である。

今までの説明では、モデル反応管の特徴について極めて抽象的に記述してきただけで、モデル反応管の具体的内容は1・2・4項において説明する。さらに仮定5)の妥当性についてはオ6章の6・2・4で詳しく論ずる。

1.2.3 中心軸上の温度と反応率の計算式

さて 管中心軸上の温度は発熱（吸熱）反応の場合には、断面内の最高（最低）温度を示し、管内の温度を管理するときに重要な数値となる。そこで、まず中心軸上の温度と反応率に着目して基礎式 (1.1)', (1.2)' の半径方向の偏微分係数を有限差分の形に書き直すと 軸対称の性質から

$$\left(\frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial t}{\partial y} \right)_{y=0} \cong (-4) \cdot \frac{t_c - t_{\Delta y}}{(\Delta y)^2} = (-4) \cdot \frac{1 - (t_{\Delta y}/t_c)}{(\Delta y)^2} t_c \quad (1.9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{y=0} \cong (-4) \cdot \frac{f_c - f_{\Delta y}}{(\Delta y)^2} = (-4) \cdot \frac{1 - (f_{\Delta y}/f_c)}{(\Delta y)^2} f_c \quad (1.10)$$

ここに、添字 $c, \Delta y$ は それぞれ中心軸上と 中心軸から微小距離 Δy だけ離れた点に対する値を示す。(1.9)(1.10)式を基礎式 (1.1)', (1.2)' に代入すると、次式を得る。

$$\frac{dt_c}{dx} = -4\kappa \frac{1 - (t_{\Delta y}/t_c)}{(\Delta y)^2} \cdot t_c + \alpha r_c \quad (1.11)$$

$$\frac{df_c}{dx} = -4\delta \frac{1 - (f_{\Delta y}/f_c)}{(\Delta y)^2} \cdot f_c + \beta r_c \quad (1.12)$$

しかしながら、これらの式中の $t_{\Delta y}$, $f_{\Delta y}$ と t_c , f_c の関係が不明であるから 上式を直接に解くことはできない。進藤と久保田ら^{8,9)}は中心軸上だけでなく、他の半径位置に対しても同様な操作をほどこし、偏微分方程式を多元連立常微分方程式として数値解法を行なっている。著者は 先程導入した仮定5) と次に述べる仮定6) を追加することによって、(1.11), (1.12)式を直接に解くことを試みた。

6) 中心軸上における半径方向の物質拡散を無視する。ただし 中心軸以外の半径位置に対しては、なんら制約を与えるもの

ではない。

半径方向の物質拡散の重要性を最初に指摘して それを考慮に入れた設計法を提出したのは Baron⁽⁵⁾ である。彼は半径方向の熱および物質移動がおもに乱流拡散に基づくとして、両者のペクレ数が等しいと考えた。しかし熱移動においては、流体混合の効果のほかに充填物内部の熱伝導、粒子間の輻射などの機構によっても熱移動が促進される。^(19,20) したがって ことに Re_p が比較的小さい領域では、物質移動の重要性は熱移動の場合よりも小さいと考えられる。上記の考察の妥当性は実験結果^(21,22) によっても明らかにされている。

さらに、物質移動においては熱移動の場合と異なり、管壁からの移動がないから 半径方向の濃度勾配は小さく、ことに中心軸近傍の濃度分布の形は、その軸対称の性質から平坦になるために、中心軸上以外の半径方向の位置に比較して、半径方向の物質移動の重要性は小さいと考えられる。

Smith の著書⁽⁷⁾ の Table 11-17 (p.356) には第6章の Fig. 6-6-A に示したのと同じ例題について、三次元的な有限差分法に従って逐次計算を行なった温度および反応率の計算結果が示されている。その表の数値を用いて中心軸上とそれ以外の半径位置とについて 半径方向の物質および熱移動の大きさを比較したのが Table 1-1 である。すなわち 基礎方程式 (1.1) および (1.2) において * 熱あるいは物質の発生量を示す第3項を基準にとって、半径方向の移動量を表わす第2項の大きさが中心軸上と $y = 0.4$ の位置とについて比較されている。この表から、仮定6) の妥当性が推定できる。

以後、モデル反応管の温度にプライムをつけて示すと、仮定5) から

* 実際の計算においては、(1.1) および (1.2) 式を有限差分の形に直しておく。

Table 1 1

半径方向の熱移動量と物質移動量⁷⁾

| 融媒層深さ, L , (f_t) | 0.05 | 0.10 | 0.15 | 0.2 |
|--|-----------|--------------|--------------|--------------|
| 物質移動量 (%) $\begin{cases} y=0 \\ y=0.4 \end{cases}$ | 0 18.8 | 43.6 26.2 | 11.2 42.1 | 57.0 68.5 |
| 熱移動量 (%) $\begin{cases} y=0 \\ y=0.4 \end{cases}$ | 0 51.2 | 23.5 170 | 61.8 113 | 400 353 |

$$t_{0y}/t_c = t'_{0y}/t'_c \quad (1.13)$$

つぎに 重をモデル反応管に対して次式で定義する。

$$\Xi = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{1}{(\Delta y)^2} \frac{(t'_{0y}/t'_c)}{2t'_c} = - \frac{1}{2t'_c} \left[\frac{\partial^2 t'}{\partial y^2} \right]_{y=0} \quad (1.14)$$

(1.9) 式が $\Delta y \rightarrow 0$ の極限において、厳密に成立する式であることを考慮して (1.14) 式で定義される重を用い、さらに仮定 6) から (1.12) 式の右辺のオー項が省略できるから (1.13), (1.14) 式は次のようになる。

$$\frac{dt_c}{dx} = -4K\Xi t_c + \alpha r_c \quad (1.15)$$

$$\frac{\alpha f_c}{dx} = \beta r_c \quad (1.16)$$

(1.15) 式で定義された肉数重を“中心軸上における有効熱伝導度に対する過渡的補正係数”(簡単に補正係数)と呼ぶことにする。

後述するように 適当な仮想的モデル反応管について重を (1.14) 式にしたがって計算して線図に表わしておく。一次元的取扱

と同様にして中心軸上の温度ならびに反応率分布が求まる。

実際の計算に当っては対応する位置の重を線図から読みとり、上式を差分形に直したつぎの(1.17), (1.18) 式に代入しつつ Smith の方法⁷⁾で逐次計算を進めればよい。

$$\Delta L = \frac{R_w \cdot \Delta f_c}{\beta} \cdot \frac{1}{r_c} \quad (1.17)$$

$$\Delta t_c = \frac{\alpha}{\beta} \Delta f_c - \frac{4K}{R_w} \text{重} t_c \Delta L \quad (1.18)$$

すなわち、あらかじめ適当に Δf_c を設定しておき、最初に微小区間の出口温度を仮定し反応速度の平均値を求め、(1.17) 式から ΔL を求める。つぎに区間の入口および出口における重の値を線図から読みとりその平均値を出し、(1.18) 式にしたがって、 Δt_c を計算する。これが最初に仮定した値に一致するまでトライアルを繰り返せばよいわけである。

1.2.4 平均温度および平均反応率の計算式

重と同様にモデル反応管の温度分布を与える式から“温度比” ψ_y および ψ_m を計算する。

$$\psi_y = t'_y / t'_c \quad (1.19)$$

$$\psi_m = t'_m / t'_c \quad (1.20)$$

仮定5) より任意の半径位置 y および断面内の平均の温度はすでに求めた t_c を用いて、それぞれ

$$t_y = \psi_y t_c \quad (1.21)$$

$$t_m = \psi_m t_c \quad (1.22)$$

として求まる。

つぎに 境界条件を考慮して基礎式 (1.1)' を断面について積分すると

$$\frac{1}{\pi \cdot l^2} \int_0^l 2\pi y \left(-\frac{\partial t}{\partial x}\right) dy + \frac{\kappa}{\pi \cdot l^2} \int_0^l 2\pi y \cdot \frac{1}{y} \cdot \frac{\partial}{\partial y} \left(y \frac{\partial t}{\partial y}\right) dy + \frac{\alpha}{\pi \cdot l^2} \int_0^l 2\pi y r dy = 0$$

整理すると

$$-\frac{d}{dx} \left[2 \int_0^l t y dy \right] + 2\kappa \left[y \frac{\partial t}{\partial y} \right]_{y=0}^{y=l} + 2\alpha \int_0^l r y dy = 0 \quad (1.23)$$

同様に (1.2)' 式も積分すると

$$-\frac{d}{dx} \left[2 \int_0^l t y dy \right] + 2\beta \int_0^l r y dy = 0 \quad (1.24)$$

断面内の平均の温度 反応率および反応速度は次式で表わせる。

$$2 \int_0^l t y dy = t_m, \quad 2 \int_0^l f y dy = f_m, \quad 2 \int_0^l r y dy = r_m \quad (1.25)$$

さらに、断面内での平均温度と管壁温度との差に基づく総括伝熱係数 h_0 を次式で定義する。

$$h_0 (T_m - T_w) = -k_e \left(\frac{\partial T}{\partial R} \right)_{R=R_w} \quad (1.26)$$

あるいは

$$h_0 t_m = - (k_e / R_w) \left(\frac{\partial t}{\partial y} \right)_{y=l} \quad (1.26')$$

(1.25) 式と (1.26) 式の関係をも (1.23) と (1.24) 式に代入すると、

$$-\frac{\alpha t_m}{\alpha x} - \frac{2k_0}{G_{cp}} t_m + \alpha r_m = 0 \quad (1.27)$$

$$-\frac{\alpha f_m}{\alpha x} + \beta r_m = 0 \quad (1.28)$$

上の二つの式から r_m を消去して差分形に直すと、(1.29)式が得られ さらにそれを管軸方向に積分すると(1.29)'式になる。

$$\Delta f_m = \frac{\beta}{\alpha} \left[\Delta t_m + 2 \frac{k_0}{G_{cp} R_w} \cdot t_m \cdot \Delta L \right] \quad (1.29)$$

$$f_m - f_{m_0} = \frac{\beta}{\alpha} \left[(t_m - t_{m_0}) + 2 \int_0^L \frac{k_0}{G_{cp} R_w} t_m \alpha L \right] \quad (1.29)'$$

この(1.29)式あるいは(1.29)'式よりすでに求められている t_m を用いて平均反応率 f_m が計算できる。

以上で一応明らかになったように、計算順序は先ず中心軸における温度 t_c ならびに反応率 f_c を求め 次に断面内の温度 t_y と平均温度 t_m を算出しておき、さらに、平均反応率 f_m を計算する三段階に分れる。

具体的な計算法は § 1.4 で詳細に解説するが、比較的容易な計算で温度と反応率が求まる。

§ 1.3 Ⅱ, Ⅲ の算出式および線図

1.3.1 反応速度のモデル化

1.2.2 において仮想的モデル反応管について説明した。その時反応速度を適当に簡略化して温度分布の理論解を算出するだけ述べて、具体的な反応速度の近似化については触れなかった。

ここでは つぎの三種類のモデル反応管について、温度に対する基礎式を解き 定義式にしたがってⅡおよびⅢの算出式を求め 実際の計算に便利のように線図を作成する。

(1) 第一種モデル : $r = \bar{R}$ (一定) (1.30)

ここに \bar{R} は一定値であるが、触媒全体についての平均反応速度ではなく、反応管の入口から現在問題にしている軸方向位置までにおける“代表反応速度”であって、温度および反応率を求める逐次計算の際に 順次修正して行く必要がある。一応、代表反応速度として次の二つの取り方が考えられる。

まず、反応管入口から 現在問題にしている管軸位置迄の触媒反応管全体の平均の反応速度が考えられる。これを“積分平均反応速度”と呼び \bar{r}_m で表わそう。すると、 \bar{r}_m は(1.31)式で計算できる。

$$\bar{r}_m = \left(\int_0^L r_m dL \right) / L \quad (1.31)$$

$$= \frac{R_w}{\beta} \cdot \frac{f_m - f_{m0}}{L} \quad (1.32)$$

これは一応合理的な取扱法だと考えられる。しかし、反応が平衡に近付き 反応率対軸方向長さの図において 平均反応率 f_m の変化率が急激に減少しても、 \bar{r}_m は常に反応管入口を起算とする値であるから、現在計算を行なっている微小区間における反応速度の変化が \bar{r}_m には鋭敏に反映しない欠点を持っている。

(Fig1.2 参照)

そこで、 \bar{r}_m の代わりに現在問題にしている微小区間における断面平均反応速度 r_m の平均値 $(r_m)_{av.}$ を代表反応速度と考える方がむしろ実情に近いと考えられる。そこで 以後オ 1 種モデルにおける代表反応速度 \bar{R} として次式で定義される $(r_m)_{av.}$ を採用することにする。

(1.28) 式を差分形に直すと

$$\bar{R} = (r_m)_{av.} = \frac{R_w}{\beta} \cdot \frac{\Delta f_m}{\Delta L} \quad (1.33)$$

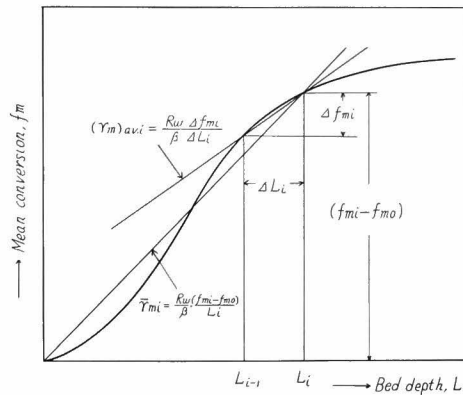


Fig.1.2.

\bar{r}_m と $(r_m)_{av}$ の比較

\bar{r}_m は現在 計算を行なっている断面位置よりも むしろ入口から、その矢運のいわば過去の状態を重視した考え方であり、これに反して $(r_m)_{av}$ を \bar{r} とする取扱は 実際計算を進めている微小区間の値を重視するという方針に立脚したものといえよう。

さらに 後程、 \bar{r}_m よりも $(r_m)_{av}$ による方が優れていることを具体的な計算によって示す。(1.3.4 項参照)

$$(2) \text{ 第2種モデル : } r = A_0 e^{-\mu x} \quad (1.34)$$

これは児玉と福井²⁾、前田³⁾ によって採用された近似式であり 反応速度は温度に無関係であり かつ一次反応の形式に従うとして導かれたものである。

$$(3) \text{ 第3種モデル : } r = l + mt \quad (1.35)$$

Wilhelm ら⁴⁾ は反応速度に対する組成の影響を無視し、温度の一次式で近似できるものとして、この式を導いている。

1.3.2 モデル反応管における温度分布解

オ1種モデル反応管内の温度分布の解析解は次に示す偏微分方程式の境界値問題を解くことにより容易に得られる。

$$-\frac{\partial t}{\partial x} + \kappa \left(\frac{\partial^2 t'}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial t'}{\partial y} \right) + \alpha \bar{R} = 0 \quad (1.1)''$$

$$x = 0 : t' = t_0 \quad (1.3)''$$

$$y = 0 : \partial t' / \partial y = 0 \quad (1.5)''$$

$$y = 1 : \partial t' / \partial y + h t' = 0 \quad (1.7)''$$

オ1種モデルであることを示すために、 t^I なる記号を用いる。

$$t^{I} = t_0 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{b_i J_0(\xi_i y)}{(\xi_i/2)} + \frac{Q}{4\kappa} \left\{ 1 - y^2 + \frac{2}{h} - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{b_i J_0(\xi_i y)}{(\xi_i/2)^3} \right\} \quad (1.36) \quad \begin{matrix} 5, 6 \end{matrix}^*$$

同様にオ2種およびオ3種モデルについても反応速度項だけを変更して解けば温度分布式が得られる。

$$t^{II} = t_0 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{b_i J_0(\xi_i y)}{(\xi_i/2)} + \frac{A}{\mu} e^{-r^2 \kappa x} \left\{ \frac{J_0(r y)}{J_0(r) - (r/h) J_1(r)} - 1 \right\} - \frac{A}{\mu} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{b_i J_0(\xi_i y)}{(\xi_i/2) \{ (\xi_i/r)^2 - 1 \}} \quad (1.37) \quad \begin{matrix} 2, 3 \end{matrix}$$

$$t^{III} = \left[t_0 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{b_i J_0(\xi_i y)}{(\xi_i/2)} + \frac{\ell}{m} e^{-\nu^2 \kappa x} \left\{ \frac{J_0(\nu y)}{J_0(\nu) - (\nu/h) J_1(\nu)} - 1 \right\} - \frac{\ell}{m} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{b_i J_0(\xi_i y)}{(\xi_i/2) \{ (\xi_i/\nu)^2 - 1 \}} \right] e^{\nu^2 \kappa x} \quad (1.38) \quad \begin{matrix} 8, 5, 6 \end{matrix}^*$$

* 文献5), 6)にはミスプリントおよび誤りが含まれているから注意すべきである。

ただし、 ξ_i は超越方程式 $\xi_i J_1(\xi_i) = h J_0(\xi_i)$ の i 番目の正根²³⁾ である。さらに次の関係がある。

$$\eta_i = 1 + (\xi_i/h)^2, \quad b_i = e^{-\kappa \xi_i^2} / \eta_i J_1(\xi_i),$$

$$Q = \alpha \bar{R}, \quad A = \alpha A_0, \quad \gamma = (\mu/\kappa)^{\frac{1}{2}},$$

$$\nu = (\alpha m_e / \kappa)^{\frac{1}{2}},$$

1.3.3 Φ , Ψ_m , Ψ_y の算出式

補正係数 Φ および温度比 Ψ_m , Ψ_y は先に導いたモデル反応管内の温度分布式から、それぞれの定義式 (1.14), (1.21) および (1.22) にしたがって計算できる。

(1) 第1種モデル

$$\Phi^I = \frac{1}{F} \left[\lambda^I \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{\xi_i}{2} \right) b_i + \left\{ 1 - \sum_{i=1}^{\infty} b_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right) \right\} \right] \quad (1.39)$$

$$\Psi_m^I = \frac{1}{F} \left[\lambda^I \sum_{i=1}^{\infty} a_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right)^2 + \left\{ \frac{1}{2} + \frac{2}{h} - \sum_{i=1}^{\infty} a_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right)^4 \right\} \right] \quad (1.40)$$

$$\begin{aligned} \Psi_y^I = \frac{1}{F} \left[\lambda^I \sum_{i=1}^{\infty} b_i J_0(\xi_i y) / \left(\frac{\xi_i}{2} \right) + \left\{ 1 + \frac{2}{h} - y^2 \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_{i=1}^{\infty} b_i J_0(\xi_i y) / \left(\frac{\xi_i}{2} \right)^3 \right\} \right] \quad (1.41) \end{aligned}$$

ただし

$$F \equiv \lambda^I \sum_{i=1}^{\infty} b_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right) + \left\{ 1 + \frac{2}{h} - \sum_{i=1}^{\infty} b_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right)^3 \right\} \quad (1.42)$$

(2) 第2種モデル

$$\begin{aligned} \Phi^{II} = \frac{1}{G} \left[\lambda^{II} \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{\xi_i}{2} \right) b_i + e^{-\gamma^2 \kappa x} \left\{ \frac{1}{J_0(\gamma) - (\gamma/h) J_1(\gamma)} \right\} \right. \\ \left. - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(\xi_i/2) b_i}{(\xi_i/2)^2 (\gamma/2)^2} \right] \quad (1.43) \end{aligned}$$

$$\Psi_m^{\text{II}} = \frac{1}{G} \left[\lambda^{\text{II}} \sum_{i=1}^{\infty} a_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right)^2 + \left\{ e^{-\delta^2 \kappa x / \left(\frac{\delta}{2} \right)^2} \right\} \left\{ \frac{J_1(\delta) / \left(\frac{\delta}{2} \right)}{J_0(\delta) - (\delta / h) J_1(\delta)} - 1 \right\} \right. \\ \left. - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{\left(\xi_i / 2 \right)^2 \left\{ \left(\xi_i / 2 \right)^2 - (\delta / 2)^2 \right\}} \right] \quad (1.44)$$

ただし

$$G \equiv \lambda^{\text{II}} \sum_{i=1}^{\infty} b_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right)^2 + \left\{ e^{-\delta^2 \kappa x / \left(\frac{\delta}{2} \right)^2} \right\} \left\{ \frac{1}{J_0(\delta) - (\delta / h) J_1(\delta)} - 1 \right\} \\ - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{b_i}{\left(\xi_i / 2 \right)^2 \left\{ \left(\xi_i / 2 \right)^2 - (\delta / 2)^2 \right\}} \quad (1.45)$$

(3) 第3種モデル

オ2種モデルに対する(1.43), (1.44), (1.45)の各式中の λ^{II} を λ^{III} に δ を ν にそれぞれ書き変えればそのまま使用できる。

オ2とオ3種モデルの場合は 助変数の内容は異なるが同一の式によって Ψ および Ψ が表現できることは興味深い。

上式において

$$a_i = e^{-\kappa x \xi_i^2 / \eta_i}, \quad \lambda^{\text{I}} = 4\kappa t_0 / \alpha \bar{R}, \quad \lambda^{\text{II}} = 4\kappa t_0 / \alpha A_0 \\ = 4\kappa t_0 / \alpha \cdot (r)_{x=0}, \quad \lambda^{\text{III}} = 4\kappa t_0 / \alpha l = 4\kappa t_0 / \alpha \cdot (r)_{t=0},$$

助変数 λ は半径方向への熱伝達量と反応による発熱量との比を表わす。この値が大きいことは融媒層内で発生した熱が速やかに管外に除去されることを意味する。また δ ならびに ν はそれぞれ反応速度のガス組成および温度による変化の度合を示す値である。

オ1種モデルの場合の Ψ^{I} および Ψ^{I} は、まず助変数 λ ($= R_w R_w / h_e$)を設定すると λ^{I} を助変数にして κx の関数として図示が可能である。オ2およびオ3種モデルの場合は、助変数がさらに一つ増加するから一般的な図示は一層困難になる。

Fig 1.3 にオ1種モデルによる有効熱伝導^度に対する補正係数 Ψ^{I}

を Fig 1.4 および Fig 1.5 に温度比 ψ_m^I および ψ_y^I とそれぞれ図示した。これらの図から明らかなように、最初均一な温度分布 ($\psi_y^I = 1$, $\psi_m^I = 1$) で触媒層に入った反応ガスは、入口付近では中心軸において、ほぼ断熱的 ($\lambda^I = 0$) に反応が進行するが、触媒層の温度上昇のために管壁から熱が除かれて半径方向に温度分布が発達していく。そうして次第に定常の伝熱速度 ($\lambda^I = \infty$ では $\lambda^I = \xi_1^2/4$, $\lambda^I \neq \infty$ では $\lambda^I = k/(k+2)$) および温度分布 ($\lambda^I = \infty$ では、 $\psi_m^I = 2J_1(\xi_1)/\xi_1$, $\lambda^I \neq \infty$ では $\psi_m^I = (k+4)/(2k+4)$) が形成されて行く。

半径方向の温度分布が二次曲線で表わせるとする Beek & Singer の取扱法では、 $\lambda = k/(k+2)^*$ となり、本解法の特珠な場合に相当する。

Fig 1.6 にオ2種およびオ3種モデルを採用したとき Fig 6 の λ と ψ_m が $\lambda = 0$ の場合について、 ϕ あるいは ψ を助変数にして図示されている。これらはオ1種モデルの場合と同じような傾向を持ち、 $\lambda^I = 0$ と ∞ の両極限の間に入ってくる。

1.3.4 第1種モデルにおける代表反応速度のとり方

オ1種モデルにおける代表反応速度 \bar{R} として、 \bar{r}_m と $(r_m)_{av}$ のいずれをとるのが妥当であるかを明らかにする目的で次のような比較計算を行なってみる。

ある反応管内での反応速度が (1.34) 式のごとく表わせる仮想的な場合を考える。これはオ2種モデルであって、前項ですでに

* 二次式 $t = t_c(a + by + cy^2)$ で温度分布が表わせるとして、これに境界条件、(1.5) (1.7) を入れると $t = t_c(1 - \frac{k}{k+2} y^2)$ となる、ゆえに (1.14) 式から $\lambda = \frac{k}{k+2}$ となる。

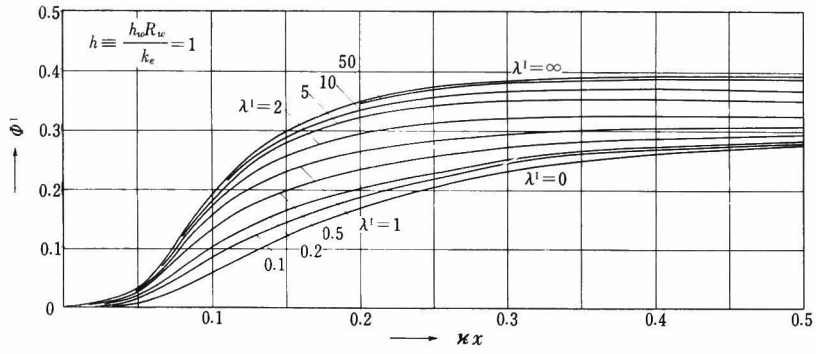


Fig. 1.3-A

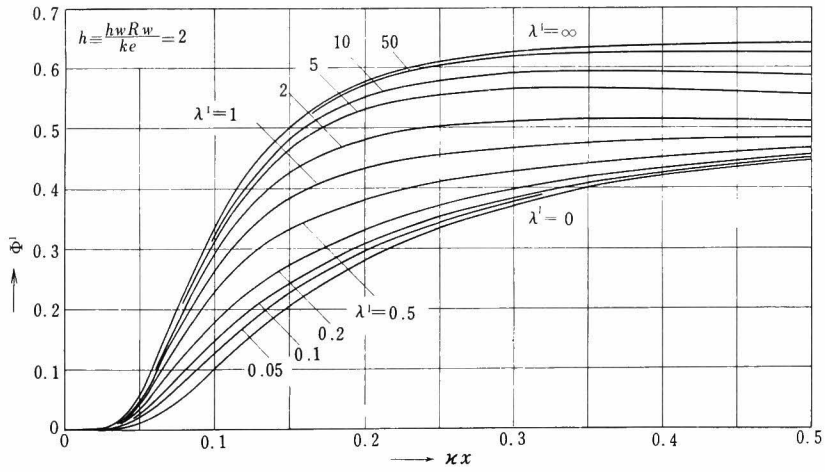


Fig. 1.3-B

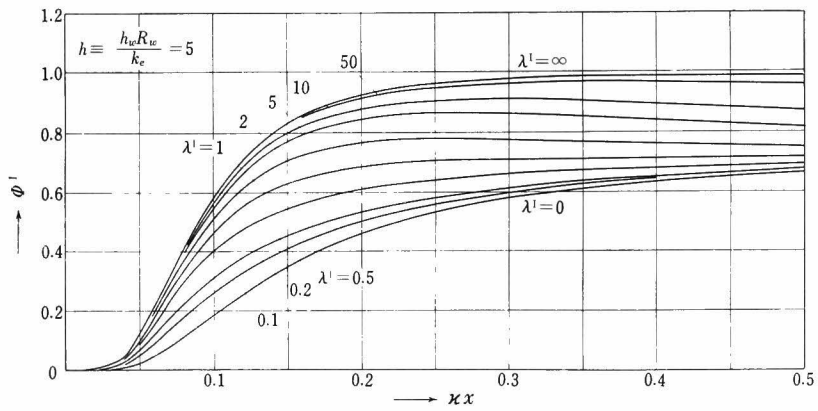


Fig. 1.3-C

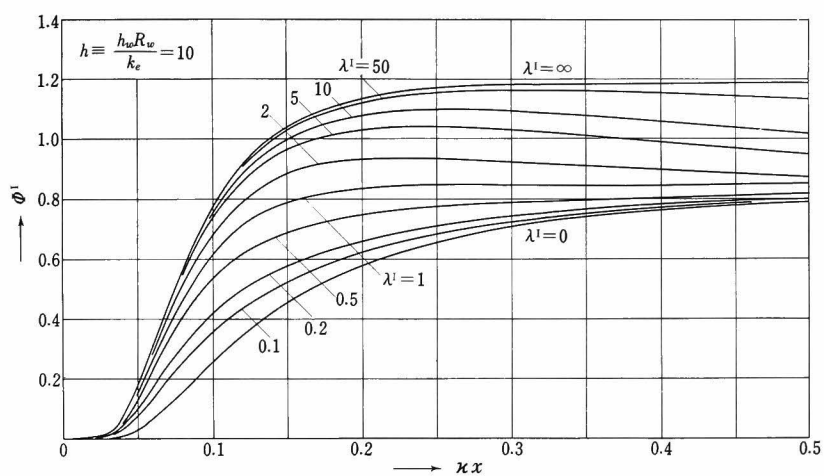


Fig. 1.3— D

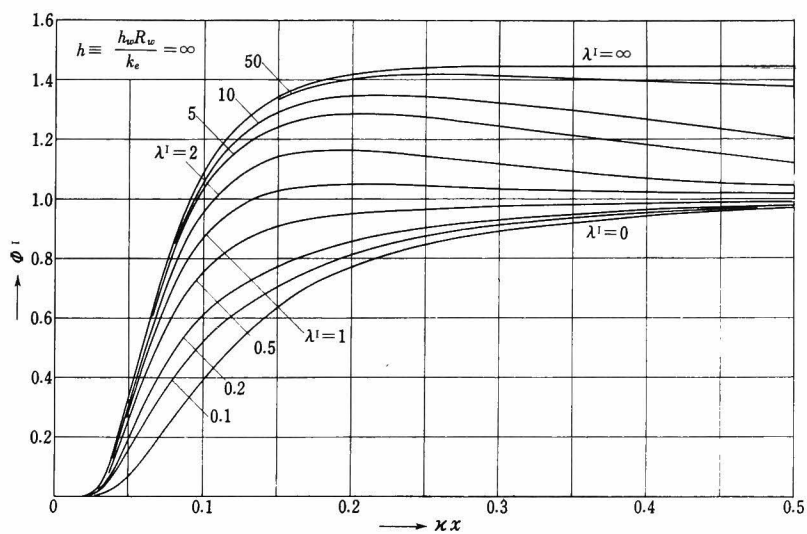


Fig1.3— E

第 1 種モデルに対する、過渡的補正係数 Φ^I の線図

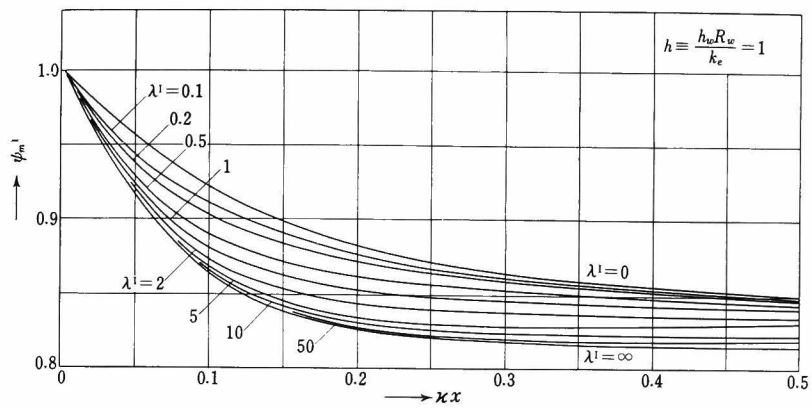


Fig. 1.4-A

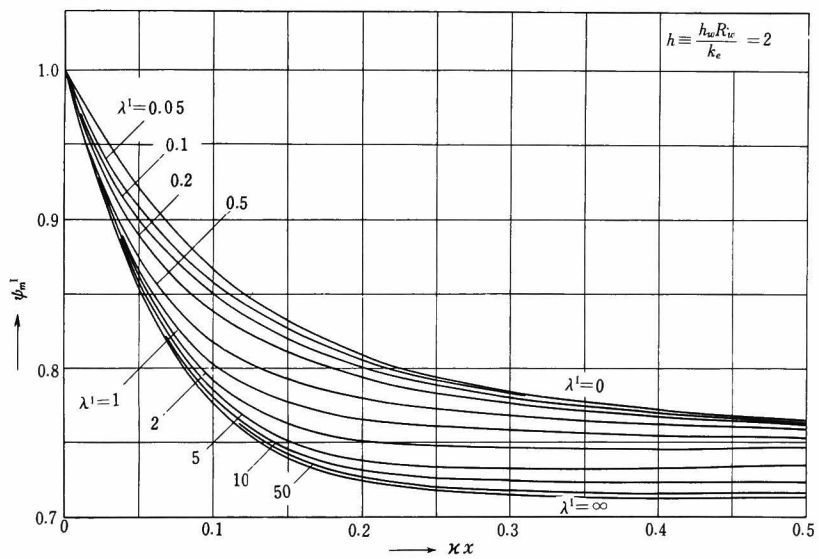


Fig. 1.4-B

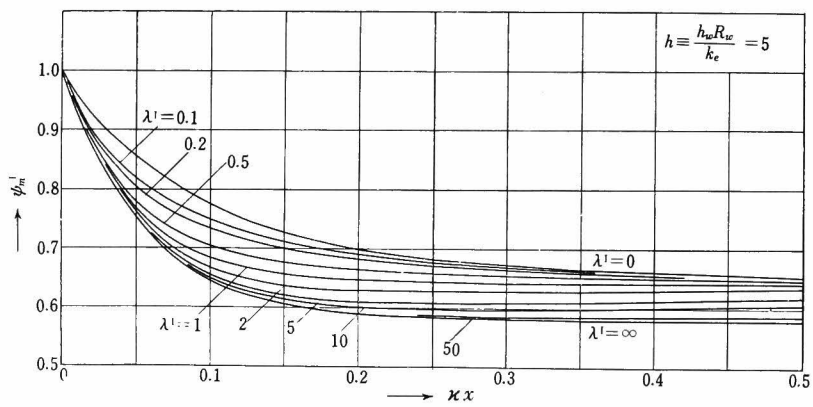


Fig. 1.4-C

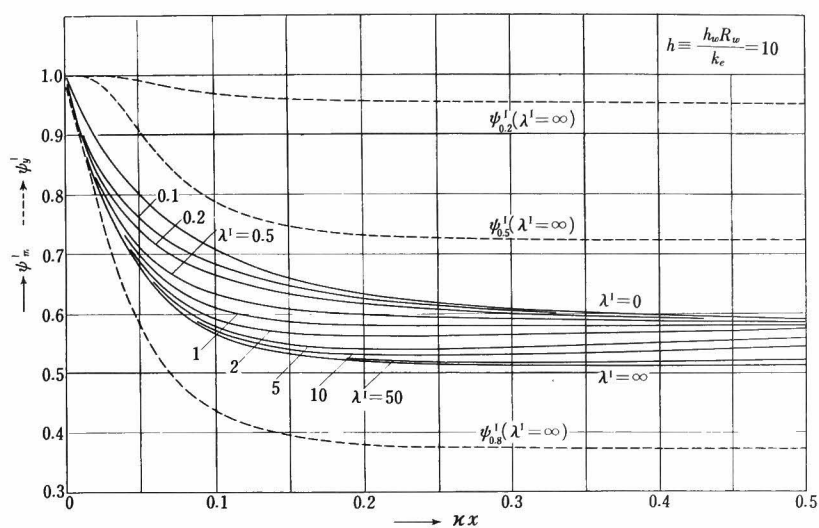


Fig. 1.4-D

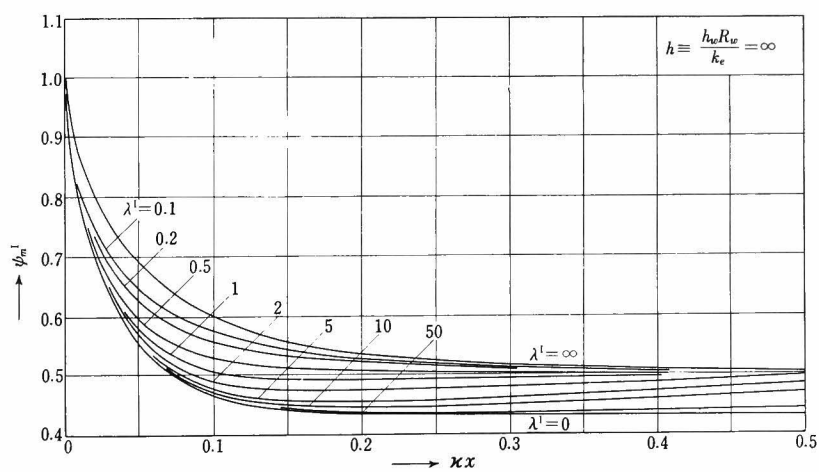


Fig. 1.4-E

第1種モデルに対する温度比の線図

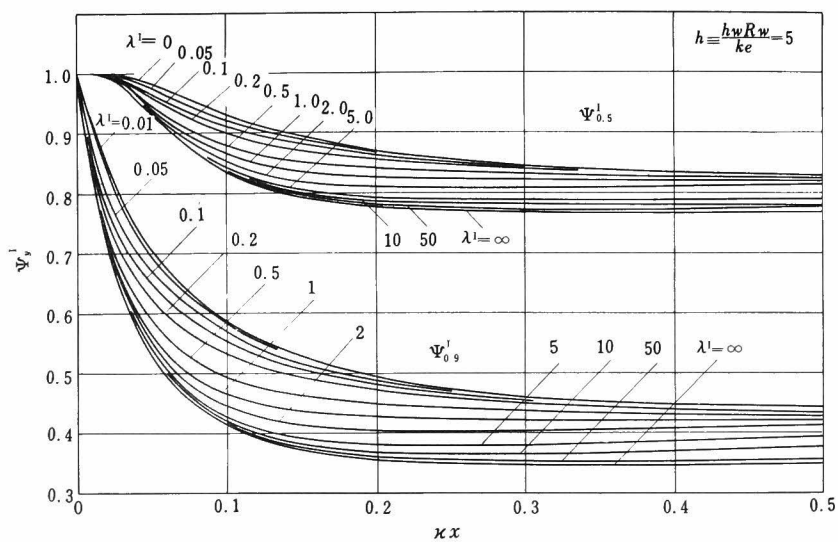


Fig. 1.5-A

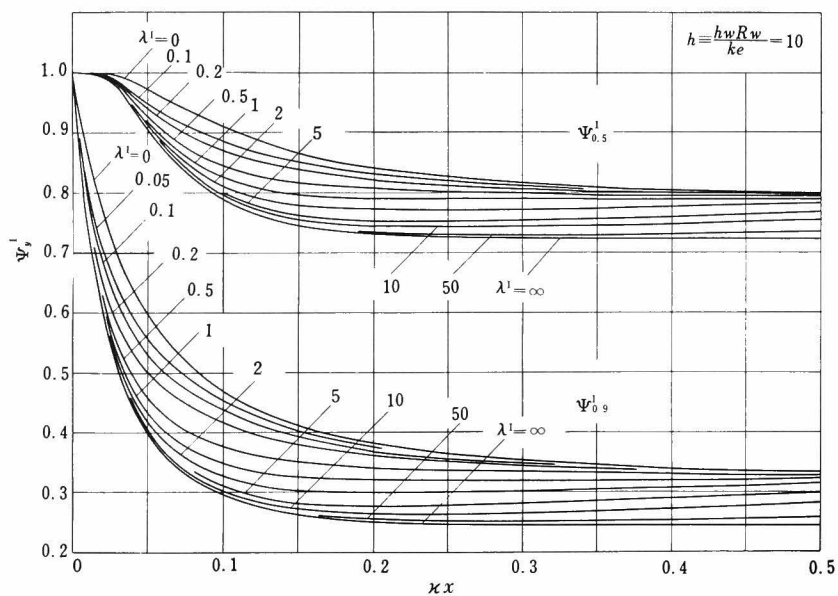


Fig. 1.5-B

第1種モデルに対する温度比 Ψ_y^I の線図

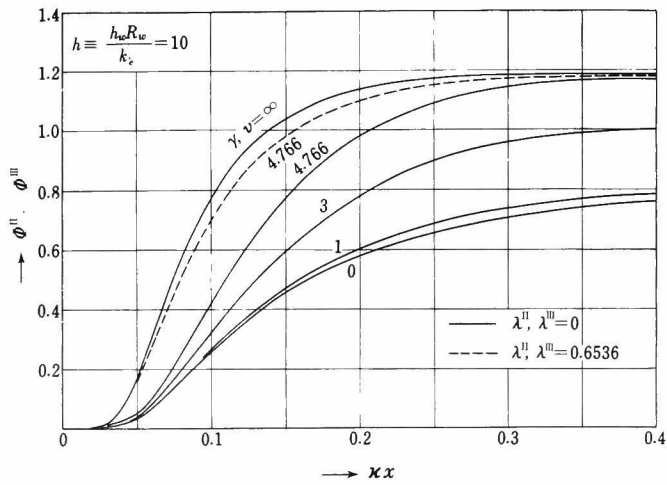


Fig.1.6-A

第2、3種モデルに対する過渡的補正係数の線図

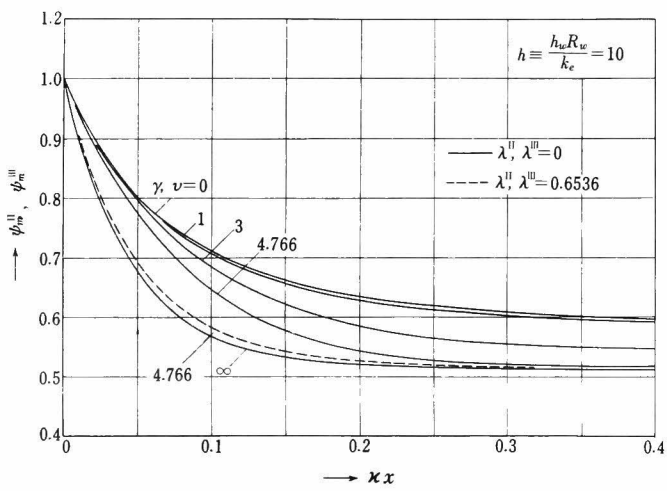


Fig.1.6-B

第2、3種モデルに対する温度比の線図

温度分布の理論解が得られており 温度比 ψ_m^I を与える式 (1.44) も導かれている。

温度分布の相似性の仮定 5) により、オ 1 種モデルを使用して近似的にこの場合の温度比 ψ_m を計算したときに \bar{R} として \bar{r}_m と $(r_m)_{av.}$ のいずれを採用する方が精度よく計算できるかを考える。(以後 \bar{r}_m には (1), $(r_m)_{av.}$ には (2) なる添字をつけて区別する)。

さて (1.31) 式から

$$\bar{r}_m = \frac{\int_0^x r_m dx}{x} = \frac{\int_0^x A_0 e^{-\mu x} dx}{x} = \frac{A_0}{\mu x} (1 - e^{-\mu x}) \quad (1.46)$$

$$\therefore \lambda_{(1)}^I = \frac{4Kt_0}{\alpha A_0} \cdot \frac{\mu x}{1 - e^{-\mu x}} = \lambda^{\text{II}} \cdot \frac{\mu x}{1 - e^{-\mu x}} \quad (1.47)$$

さらに

$$\lambda_{(2)}^I = \frac{4Kt_0}{\alpha A_0} \cdot \frac{1}{e^{-\mu x}} = \lambda^{\text{II}} \cdot \frac{1}{e^{-\mu x}} \quad (1.48)$$

たとえば、実際の反応管内における特性値が Table 1.2 の 7 の欄のごとくである場合の $Kx = 0.22$ における ψ_m^{II} の値は (1.40) 式から計算できる。すなわち

$$\psi_m^{\text{II}} = 0.5296$$

次に (1.47) および (1.48) 式からオ 1 種モデルに対する λ^I の値が求まる。

$$\mu x = (Kx) \cdot \mu / K = (0.22)(0.2271) / 0.01 = 4.996$$

$$\text{すると、} \lambda_{(1)}^I = 0.503, \quad \lambda_{(2)}^I = 14.8$$

この値に対応する ψ_m^I の値は Fig 1.4-C から

$$\psi_{m(1)}^I = 0.596, \quad \psi_{m(2)}^I = 0.528$$

したがって 理論値の 0.5296 に対する誤差は

Table 1・2

Fig. 1・7 の計算に使用したパラメーターの数値

| NO | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|--------|--------|--------|
| k | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| γ | 1 | 1 | 1 | 3 | 3 | 3 | 4766 | 4766 | 4766 |
| K | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| μ | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.36 | 0.36 | 0.36 | 0.2271 | 0.2271 | 0.2271 |
| λ^{II} | 0.1 | 1 | 10 | 1 | 10 | 0.1 | 0.1 | 1 | 10 |

$$\text{Error}(1) = +12.5\%$$

$$\text{Error}(2) = -0.3\%$$

になる。他の K の値に対しても上と同様な誤差の計算を行ない、 \bar{R} として \bar{r}_m をとった場合は Fig. 1・7 に曲線 ② (× 印) で、 $(r_m)_{av}$ をとったときは曲線 ⑦ (○ 印) で示した。さらに Table 1・2 の他の欄に示すような条件についても比較し、それぞれ \bar{r}_m に対しては × 印、 $(r_m)_{av}$ に対しては ○ 印で示した。

Fig. 1・7 から明らかなように、 \bar{R} として $(r_m)_{av}$ を採用する方が誤差が小さくなっている。さらにその場合の誤差は最大で +4% 程度であり、ほぼ ±2% 以内に入ることが明らかになった。この事実は、適当なモデル反応管を送れば、温度分布の相似性の仮定がかなりの精度で成立することを示している。

§ 1・4 具体的な計算方法

1・4・1 総括伝熱係数 h_o

簡易モデル法によって反応管内の温度分布を計算するには有効熱伝導度 k_e および壁境膜伝熱係数 h_w の他に総括伝熱係数 h_o の値が必要である。

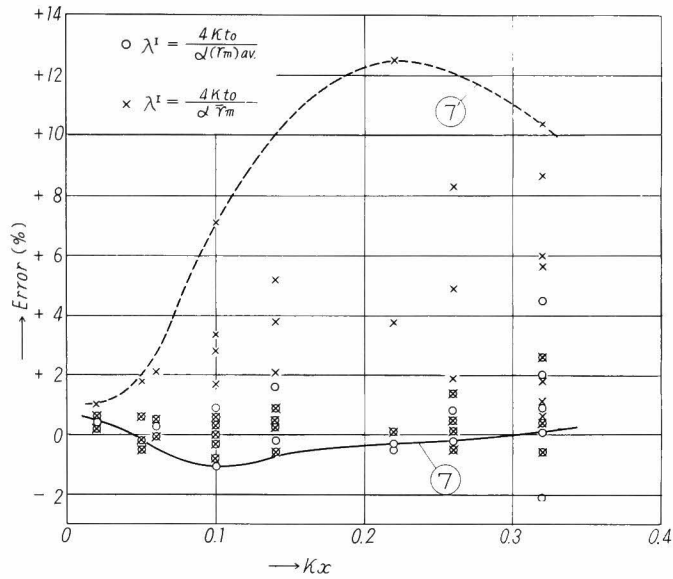


Fig.1.7

代表反応速度 R として、 r_m と $(r_m)_{av}$ の何れが妥当かの検討

h_e および h_w の値から h_o を算出する方法については従来から研究されているが、何れも純粋な伝熱現象のみを含む場合にしか適用できない。そこで著者は反応に伴なう発熱の影響を考慮したより一般的な関係式をモデル反応管の概念を用いて導出した。その詳細はオ2章で述べるが、結論だけを示すと、反応を伴う場合の総括伝熱係数 h_o は次式から算出できる。

$$\frac{h_o R_w}{h_e} = \frac{\xi_1^2}{2} \cdot \phi \quad (1.49)$$

ここに ϕ は“充填層での熱移動に対する反応係数”（簡単には反応係数）であり、オ1種モデルを採用した場合は、重、亜と同じく、 λ^I 、 Kx および h の関数であり、常に1よりも大きい値をとる。後出の Fig.2.4 から読み取れる。また ξ_1 は h の関数であり、 $\frac{\xi_1^2}{2}$ の値が Fig.2.3 の $\lambda^I = \infty$ に対する曲線として

与えられている。

(1.29) 式は (1.49) 式を用いて変形すると

$$\Delta f_m = \frac{\beta}{\alpha} \left[\Delta t_m + 2 \left(\frac{\kappa}{R_w} \right) \left(\frac{\xi_1^2}{2} \right) \phi \quad t_m \Delta L \right] \quad (1.50)$$

となる。

1.4.2 簡易モデル法による計算（第1種モデルを使用）

計算に必要な式を次に列挙してみる。

$$\Delta L = \frac{R_w \cdot \Delta f_c}{\beta} \frac{1}{(\kappa_c)_{av.}} \quad (1.17)$$

$$\kappa x = (\kappa / R_w) L \quad (1.51)$$

$$\Delta t_c = (\alpha / \beta) \cdot \Delta f_c - (4\kappa / R_w) \Phi_{av.}^I (t_c)_{av.} \Delta L \quad (1.18)$$

$$t_m = \psi_m^I \cdot t_c, \quad (1.22)$$

$$t_y = \psi_y^I t_c \quad (1.21)$$

$$\Delta f_m = (\beta / \alpha) \left[\Delta t_m + 2 (\kappa / R_w) \left(\xi_1^2 / 2 \right) \phi_{av.}^I (t_m)_{av.} \Delta L \right] \quad (1.50)$$

$$\lambda^I = (4\kappa t_0 \beta / \alpha R_w) (\Delta L / \Delta f_m) \quad (1.52)$$

計算は次の順序で行なう、まず中心軸上における反応率変化 Δf_c を設定しておき、区間における温度変化 Δt_c を仮定し、区間の入口および出口の反応速度を求める。ついで (1.17) 式から ΔL を算出し軸方向長さ L および L に相当する κx の値を (1.51) 式によって求める。

次に一つ前の区間の λ^I の値をオー近似的として Fig 1.3 から $\Phi_{av.}^I$ の値を読みとって (1.18) 式から区間の温度変化 Δt_c を算出し、最初に仮定した値に一致するか否かを調べる。温度比 ψ_m^I , ψ_y^I は Fig 1.4 と Fig 1.5 から、さらに反応係数 ϕ^I は後出の

Fig 2.4からそれぞれ求まるから、 t_m , t_g および Δf_m はそれぞれ (1.22), (1.21) および (1.50) 式から計算される。最後に (1.52) 式から λ^I が得られる。もしも最初に仮定した λ^I の値と大きく相異しておれば、修正された λ^I をオニ近似として再計算すればよい。しかし通常 ψ^I , ψ^I および ϕ^I は λ^I の値に対して左程敏感に変化しないから、繰返し計算の必要は殆んどない。

1.4.3 計算の具体例

簡易モデル法の具体的な計算過程を示すために、オ4章で述べる予定のベンゼンの水素反応管内の温度分布と濃度分布を計算してみる。

〔問題〕外部熱交換型の反応管でベンゼンの水素添加によるシクロヘキサン合成反応を行なう。管内の温度および濃度分布を簡易モデル法に従って求めよ。ただし次のデータが与えられている。(本例題のデータは水素流量 $V = 6 \text{ [m}^3/\text{hr}]$, モル比 $m = 30$ の場合に相当している。オ6章の Table 6.1 を参照)。

反応管の内径 $D = 5.0 \text{ [cm]}$, 触媒粒子径 $d_p = 3 \times 3 \text{ [mm]}$, 管外壁温度 $T_w = 100 \text{ [}^\circ\text{C]}$, ガス入口温度 $T_0 = 125 \text{ [}^\circ\text{C]}$

(全断面均一)、ガスの質量速度 $G = 631 \text{ [kg/m}^2 \cdot \text{hr}]$, 反応熱 $\Delta H = -49,250 \text{ [cal/gr-mole]}$, 触媒層の見掛け密度 $\rho_B = 1200 \text{ [kg/m}^3]$, 平均分子量 $M_{av} = 44.7 \text{ [kg/kg-mole]}$, 入口におけるベンゼンのモル分率 $y_0 = 0.0323 \text{ [-]}$, ガスの平均比熱 $\bar{C}_p = 1.74$, ガスの平均熱伝導度 $k_{gm} = 0.221$

$\text{[kcal/m} \cdot \text{hr } ^\circ\text{C]}$, $Re_p = 38.6 \text{ [-]}$, $Pr = 0.376 \text{ [-]}$ 反応速度線図は後出の Fig 3.13 B (P. 93) に与えられている。また、有効熱伝導度 k_e および壁境膜係数 h_w は次式から計算する。(オ5章参照)

$$k_e/k_g = 1.0 + 0.13 \text{ Pr} \cdot \text{Re}_p \quad (A)$$

$$h_{wdp}/k_g = 0.5 + 0.068 \text{ Pr} \cdot \text{Re}_p \quad (B)$$

〔解〕

1) 伝熱特性値および諸係数の計算

(A) (B) 式から k_e および h_w の値を計算すると $k_e = 0.650$ (kcal/m, hr °C), $h_w = 112$ (kcal/m²·hr °C) となる。ゆえに

$$h = \frac{h_w R_w}{k_e} = \frac{(112)(2.5 \times 10^{-2})}{0.650} = 4.31 \quad [-]$$

Fig. 2.3 の $\lambda^I = \infty$ の曲線から $h = 4.31$ に対して

$$\xi_1^2/2 = 1.85 \quad [-]$$

$$\alpha = \frac{P_B(-\Delta H)R_w}{G_{cp}} = \frac{(1200)(49.250)(2.5 \times 10^{-2})}{(631)(1.74)} = 1345.7 \quad (\text{kg} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C} / \text{kg} \cdot \text{mole})$$

$$\beta = \frac{P_B M_{av} R_w}{G_{y_0}} = \frac{(1200)(447)(2.5 \times 10^{-2})}{(631)(0.0323)} = 6.580 \quad (\text{kg} \cdot \text{hr} / \text{kg} \cdot \text{mole})$$

$$\kappa = \frac{k_e}{G_{cp} R_w} = \frac{0.650}{(631)(1.74)(2.5 \times 10^{-2})} = 0.02368 \quad [-]$$

α, β はそれぞれ (温度)/(反応速度), $[1/(\text{反応速度})]$ の次元を有することに注意すべきである。

$h = 4.31$ であるから、 θ^I, ψ^I および ϕ^I の値は近似的に $h=5$ の線図から求める。各図のページは次のごとくである。

θ^I : Fig. 1.3 - C p. 26

ψ_m^I : Fig. 1.4 - C p. 28

$$\psi_y^I \quad \text{Fig. 1-5-A} \quad \text{p. 30}$$

$$\phi^I : \text{Fig. 2-4-B} \quad \text{p. 59}$$

2) 計算式

以後の諸計算に必要な計算式を以下に列挙する。ただし中心軸上における反応率変化を、 $\Delta f_c = 0.05$ (5%) にした場合である。次に 1.4.2 の (1.17) から、(1.52) までの各式に数値を代入して、計算式を作る。

$$\Delta L = \frac{R_w \Delta f_c}{\beta} \cdot \frac{1}{(f_c)_{av.}} = \frac{(2.5)(0.05)}{6.58} \cdot \frac{1}{(f_c)_{av.}} = \frac{0.0190}{(f_c)_{av.}} (\text{cm}) (C)$$

$$KX = (K/R_w)L = (0.02368/2.5)L = 0.009472L \quad (D)$$

(ただし、L の単位は (cm) をとる)

$$\Delta t_c = (\alpha/\beta) \cdot \Delta f_c - (4K/R_w) \Phi_{av.}^I (t_c)_{av.} \Delta L$$

$$= \frac{(1345.7)(0.05)}{6.58} - \frac{(4)(0.02368)}{(2.5)} \Phi_{av.}^I (t_c)_{av.} \Delta L$$

$$= 10.2 - 0.03789 \Phi_{av.}^I (t_c)_{av.} \Delta L \quad (E)$$

$$t_m = \psi_m^I t_c \longrightarrow T_m = T_w + \psi_m^I t_c \quad (F)$$

$$t_y = \psi_y^I t_c \longrightarrow T_y = T_w + \psi_y^I t_c \quad (G)$$

$$\Delta f_m = (\beta/\alpha) \{ \Delta t_m + 2(K/R_w) (\varepsilon_1^2/2) \Phi_{av.}^I (t_m)_{av.} \Delta L \} \dots$$

$$= \frac{6.58}{1345.7} \left[\Delta t_m + \frac{(2)(0.02368)(1.85)}{(2.5)} \Phi_{av.}^I (t_m)_{av.} \Delta L \right]$$

$$= 4.890 \times 10^{-3} \left[\Delta t_m + 0.03505 \Phi_{av.}^I (t_m)_{av.} \Delta L \right] \quad (H)$$

$$\lambda^I = \frac{4K t_0 \beta}{\alpha R_w} \left(\frac{\Delta L}{\Delta f_m} \right) = \frac{(4)(0.02368)(125-100)(6.58)}{(1345.7)(2.5 \times 10^{-2})} \frac{\Delta L}{\Delta f_m}$$

$$= 0.004631 \frac{\Delta L}{\Delta f_m} \quad [-] \quad (I)$$

もし Δf_c を変更すれば影響を受けるのは (C) 式と (E) 式の右辺のオ 1 項だけで他の式の係数は何卒変化しない。

3) 区間 1 の計算

反応層入口では $T_{c0} = 125 [^{\circ}\text{C}]$, $f_{c0} = 0$ であって Fig. 3:13 - B から反応速度, $r_{c0} = 0.024 [\text{gr-mole/gr}\cdot\text{hr}]$ である。

次に $\Delta f_c = 0.05$ に設定して、区間 1 における中心軸での温度変化を $\Delta t_{c1} = 10.2 [^{\circ}\text{C}]$ と仮定する。すると区間 1 の出口においては

$$t_{c1} = 25 + 10.2 = 35.2 \text{ } ^{\circ}\text{C} \quad (T_{c1} = 100 + 35.2 = 135.2 \text{ } ^{\circ}\text{C}).$$

$$f_{c1} = 0 + 0.05 = 0.05$$

$$\therefore r_{c1} = r(T_{c1} = 135.2, f_{c1} = 0.05) = 0.0370$$

となり、区間 1 における平均反応速度 $(r_c)_{av.1}$ は

$$(r_c)_{av.1} = \frac{1}{2} (r_{c0} + r_{c1}) = 0.0305 \quad [\text{gr-mole/gr}\cdot\text{hr}]$$

(C) 式から

$$\Delta L_1 = 0.01900 / 0.0305 = 0.623 \quad [\text{cm}]$$

$$\therefore L_1 = 0 + \Delta L_1 = 0.623 \quad [\text{cm}]$$

したがって (D) 式から

$$(KX)_1 = (0.009472) (0.623) = 0.00590 \quad [-]$$

ここで $(t_c)_{av.1}$ を求めておく

$$(t_c)_{av.1} = \frac{1}{2} (t_{c0} + t_{c1}) = \frac{1}{2} (25 + 35.2) = 30.1 \quad (^{\circ}\text{C})$$

さて、上の仮定値 $\Delta t_{c1} = 10.2 [^{\circ}\text{C}]$ が正しいか否か判定するに

は (E)式によるわけであるが、そのためには反応層入口から区間 1 の出口までの λ_1^I の値を求めて、 Φ_0^I と Φ_1^I の値 (したがって $\Phi_{av.1}^I$) を知らねばならない。しかしながら (I) 式から明らかなように、 λ_1^I の値はこの区間における平均反応率の差分 Δf_{m1} の値が求まって初めて得られるものであつて、現在の段階では不明である。

そこで、 $\Delta f_m \cong \Delta f_c$ の関係を用いて、オ 1 近似として (G) 式から λ_1^I を計算する。

$$\lambda_1^I = (0.004631)(0.623) / 0.05 = 0.0577 \quad \{-\}$$

λ_1^I の値が一応決まると、補正係数 Φ^I 、温度比 Ψ^I および反応係数 ϕ^I の値が線図から読み取れる。まず Fig. 1.3-C から

$$\Phi_0^I = \Phi^I \left\{ \lambda_1^I = 0.0577, (\kappa x)_0 = 0; h = 5 \right\} = 0$$

$$\Phi_1^I = \Phi^I \left\{ \lambda_1^I = 0.0577, (\kappa x)_1 = 0.00590; h = 5 \right\} \cong 0$$

$$\therefore \Phi_{av.1}^I \cong 0$$

(E)式から

$$\begin{aligned} \Delta t_{c1} &= 10.2 - (0.03789)(0)(30.1)(0.623) \\ &= 10.2 \quad [^{\circ}\text{C}] \end{aligned}$$

最初の仮定値は $\Delta t_{c1} = 10.2 [^{\circ}\text{C}]$ であったからこれでよいわけである。

もし両者の値が一致しないときには Δt_{c1} を新らしく仮定して答試を繰返す。もっとも、上の計算における $\Phi_{av.1}^I$ はあくまでオ 1 近似値であり、のちほど訂正される可能性があるが 実際問題として、 Φ^I 、 Ψ^I および ϕ^I の値は λ^I の変動に対してさほど敏感でなく 後程判明するようにオ 2 近似以降において大きく修正されることは少ない。

つぎに、(F)、(G)式から出口における平均温度 t_m ならびに t_y

が求まる。まず温度比を Fig 1.4-C および Fig 1.5 A から読み取る。

$$\psi_m^I \{ \lambda_1^I = 0.0577, (\kappa x)_1 = 0.0059 ; h = 5 \} = 0.970$$

$$\psi_{0.5}^I \{ \quad \quad \quad " \quad \quad \quad \} = 1.0$$

$$\psi_{0.9}^I \{ \quad \quad \quad " \quad \quad \quad \} = 0.925$$

したがって (F) および (G) 式から

$$t_{m,1} = (0.970)(35.2) = 34.1 \quad (^\circ\text{C})$$

$$T_{m,1} = 34.1 + 100 = 134.1 \quad (^\circ\text{C})$$

$$\Delta t_{m,1} = t_{m,1} - t_{m,0} = 34.1 - 25 = 9.1 \quad (^\circ\text{C})$$

$$(\Delta t_m)_{av,1} = \frac{1}{2}(\Delta t_{m,1} + \Delta t_{m,0}) = \frac{1}{2}(9.1 + 25) = 17.05 \quad (^\circ\text{C})$$

$$\text{また } t_{0.5,1} = (1.0)(35.2) = 35.2$$

$$T_{0.5,1} = 35.2 + 100 = 135.2$$

$$t_{0.9,1} = (0.925)(35.2) = 32.6$$

$$T_{0.9,1} = 32.6 + 100 = 132.6$$

さて つぎに $\Delta f_{m,1}$ を算出するのであるが、それには $\phi_{av,1}^I$ の値が必要になる。Fig. 2.4-B の ϕ^I -線図では $\kappa x = 0$ の ϕ^I の値は読み取れないが、オ 2 章の (2.28) 式によって次の関係が成立している。

$$\begin{aligned} \lim_{\kappa x \rightarrow 0} \phi^I &= \phi_1^I = h / \frac{\xi_1^2}{2} \\ &= 4.198 / 1.85 = 2.27 \quad (-) \end{aligned}$$

$$\text{また, } \phi_1^I = \phi^I \{ \lambda_1^I = 0.0577, (\kappa x)_1 = 0.0059 ; h = 5 \} = 1.8$$

$$\therefore \phi_{av,1}^I = 2.04$$

(H) 式から

$$\begin{aligned}\Delta f_{m1} &= (4.89 \times 10^{-3}) \{ 9.10 + (0.03505) (2.04) (29.6) (0.623) \} \\ &= 0.0509 \quad [-]\end{aligned}$$

Δf_{m1} の値が求めれば、(I) 式によって λ_1^I のチェックができる。

$$\lambda_1^I = 0.004631 \times \frac{0.623}{0.0509} = 0.05668$$

オ1 近似値は $\lambda_1^I = 0.0577$ であり、新しい λ_1^I と比較して僅かな差であつて、各関数の線図上では差が現われず、再計算の必要がない。したがって、区間1の計算はこれで終り、区間1の出口の状態が判明したわけである。すなわち

$$\left\{ \begin{array}{l} L_1 = 0.62 \text{ [cm]}, \quad (KX)_1 = 0.00590 [-] \\ t_{c1} = 35.2 \text{ [}^\circ\text{C]} \quad (T_{c1} = 135.2 \text{ [}^\circ\text{C]}) \\ t_{m1} = 34.1 \text{ [}^\circ\text{C]} \quad (T_{m1} = 134.1 \text{ [}^\circ\text{C]}) \\ t_{0.5,1} = 35.2 \text{ [}^\circ\text{C]}, \quad T_{0.5,1} = 135.2 \text{ [}^\circ\text{C]} \\ t_{0.9,1} = 32.6 \text{ [}^\circ\text{C]}, \quad T_{0.9,1} = 132.6 \\ f_{c1} = 0.05, [-] \quad f_{m1} = 0.0509 [-], \quad Kc_1 = 0.0370 \text{ [gr-mole/gr.kr]} \\ \lambda_1^I = 0.0567 [-], \quad \alpha_1^I = 0, [-], \quad \phi_1^I = 1.80 [-], \end{array} \right.$$

これらの値をつぎの区間2の入口における条件として計算を進めればよい。

区間1の計算からわかるように、反応層入口付近では $\alpha^I \cong 0$ の状態が続く。つまり、触媒層入口近傍の中心軸上では反応がほぼ断熱的に進行することを示しており、この場合には(E)式右辺のオニ項が消えるから、実際上は答試は不必要になる。

以上の計算の結果を Fig. 1.8 に示す。反応管入口付近で急激な

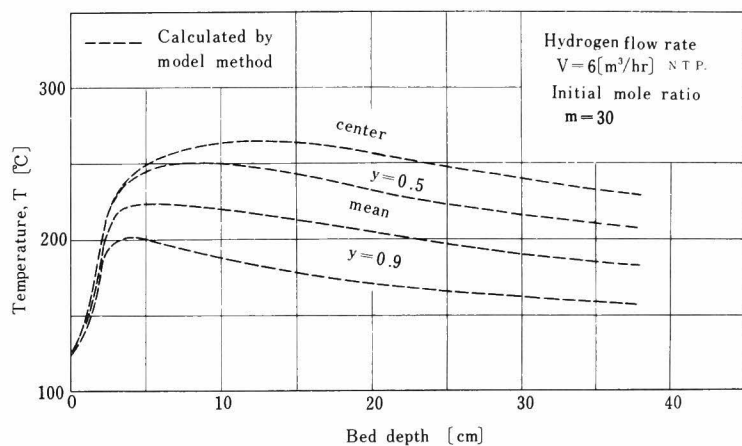


Fig.1.8-A

モデル法による温度分布の計算結果

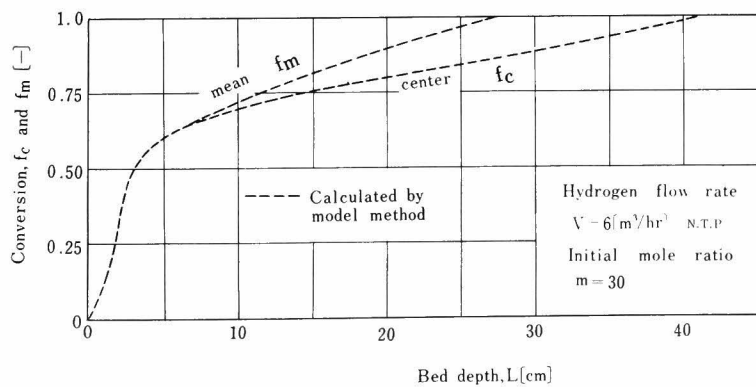


Fig.1.8-B

モデル法による反応率の計算結果

温度上昇を示し、最高温度に達してから次第に下降して行く。これは発熱反応に共通した特性である。

なお 本計算に対応する実験結果との比較はオ6章において詳細に論じる予定である。

§ 1.5 結 言

外部熱交換式の充填層触媒反応管内の温度分布と濃度分布を計算する「簡易モデル法」を提案した。

モデル反応管の概念を導き 温度分布の相似性の仮定を出発点にして、基礎偏微分方程式を近似的に常微分方程式の形におきかえることによって 計算を簡単にした。計算手順はいわゆる一次元的な逐次計算法に類似するが 過渡的補正係数 α 、温度比 β および反応係数中の線図が必要である。これらの線図も三種類のモデル反応管に対して作成してある。通常の計算ではオ1種モデルを採用するのが便利である。

〔附 記〕

オ1章の主な内容は、すでに文献 25) に発表した。

第1章および第2章使用記号

| | |
|---|---|
| $A = \alpha A_0$ | $[^{\circ}\text{C}]$ |
| A_0 : 定数 | $[\text{gr-mole/gr-hr}]$ |
| $a_i = e^{-\kappa x \xi_i^2} / \eta_i$ | $[-]$ |
| $b_i = e^{-\kappa x \xi_i^2} / \eta_i J_1(\xi_i)$ | $[-]$ |
| C_p : 定圧比熱 | $[\text{kcal/kg} \cdot ^{\circ}\text{C}]$ |
| D : 反応管の内直径 | $[\text{cm}] \quad [\text{m}]$ |

| | |
|---|---|
| D_e : 充填層内の有効拡散係数 | (m^2/hr) |
| d_p : 触媒粒子径 | $(mm), (m)$ |
| f : 限定成分の反応率 | $(-)$ |
| G : 空管基準の質量速度 | $(kg/m^2 \cdot hr)$ |
| ΔH : 反応熱 | $(kcal/kg\text{-mole})$ |
| $h = h_w R_w / k_e$ | $(-)$ |
| h_{en} : 式(2.12)で定義した総括の伝熱係数 | $(kcal/m^2 \cdot hr \cdot ^\circ C)$ |
| h_o : 式(2.14)で定義した総括の伝熱係数 | $(kcal/m^2 \cdot hr \cdot ^\circ C)$ |
| h_w : 壁境膜伝熱係数 | $(kcal/m^2 \cdot hr \cdot ^\circ C)$ |
| k_e : 有効熱伝導度 | $(kcal/m \cdot hr \cdot ^\circ C)$ |
| L : 管軸方向の長さ | $(cm), (m)$ |
| l : 定数 | $(gr\text{-mole}/gr \cdot hr)$ |
| M_{av} : 反応ガスの平均分子量 | $(gr/gr\text{-mole})$ |
| m : 定数 | $(gr\text{-mole}/gr \cdot hr \cdot ^\circ C)$ |
| $Q = \alpha \bar{R}$ | $(^\circ C)$ |
| R : 半径方向の長さ | $(cm), (m)$ |
| $Re_p = d_p G / \eta$ | $(-)$ |
| R_w : 反応管の内半径 | $(cm), (m)$ |
| r : 微分反応速度 | $(gr\text{-mole}/gr \cdot hr)$ |
| \bar{r}_m : 反応管断面内の平均反応速度 | $(gr\text{-mole}/gr \cdot hr)$ |
| \bar{r}_m : 積分平均反応速度 | $(gr\text{-mole}/gr \cdot hr)$ |
| T : 温度 | $(^\circ K), (^\circ C)$ |
| t : 管壁基準の温度 ($t = T - T_w$) | $(^\circ K), (^\circ C)$ |
| u : 空管基準の線速度 | (m/hr) |
| $x = L/R_w$ | $(-)$ |
| $y = R/R_w$ | $(-)$ |
| y_o : 反応原料中における限定成分のモル分率 | $(-)$ |
| $\alpha = \rho_B (-\Delta H) R_w / G c_p$ | $(gr \cdot hr, ^\circ C / gr\text{-mole})$ |
| $\beta = \rho_B M_{av} R_w / G y_o$ | $(gr \cdot hr / gr\text{-mole})$ |
| $\gamma = (\mu / K)^{1/2}$ | $(-)$ |

| | | |
|-----------------|--|-------------------|
| δ | $= D_e \rho_f / G R_w$ | $[-]$ |
| η | : 粘 度 | $[kg/m \cdot hr]$ |
| η_i | $= 1 + (\xi_i / h)^2$ | $[-]$ |
| κ | $= k_e / G_{cp} R_w$ | $[-]$ |
| λ^I | $= 4 \kappa t_0 / \alpha \bar{R}$ | $[-]$ |
| λ^{II} | $= 4 \kappa t_0 / \alpha A_0 = 4 \kappa t_0 / \alpha \cdot (r)_{x=0}$ | $[-]$ |
| λ^{III} | $= 4 \kappa t_0 / \alpha \ell = 4 \kappa t_0 / \alpha \cdot (r)_{t=0}$ | $[-]$ |
| μ | : 定 数 | $[-]$ |
| ν | $= (\alpha m / \kappa)^{1/2}$ | $[-]$ |
| ξ_i | : 超越方程式, $\xi_i J_1(\xi_i) = h J_0(\xi_i)$ の i 番目の正根 | $[-]$ |
| ρ_B | : 充填層の見掛け密度 | $[kg/m^3]$ |
| ρ_f | : 流体の密度 | $[kg/m^3]$ |
| \pm | : “有効熱伝導度に対する補正係数” | $[-]$ |
| ϕ | : “熱移動に対する 無因 反応係数” | $[-]$ |
| ψ | : “温度比” | $[-]$ |
| $w(x)$ | : 半径方向温度分布に対する幾何学的相似比 | $[-]$ |

上付および下付

av : 軸方向区間, ΔL における平均値

C : 反応管の中心軸

m : 管断面における平均値

$prime$: モデル反応管内の温度

O : 管中心軸

w : 管内壁

y : 中心軸から距離 y の位置

I : オ 1 種モデル

II : オ 2 種モデル

III : オ 3 種モデル

第1章引用文献

- 1) 大竹 : 「反応装置の設計」, p. 119, 科学技術社 (1958)
「化学工学Ⅲ」, p. 169, 岩波書店 (1963)
- 2) 児玉, 福井 : 化学機械, 12, 72 (1948)
- 3) 前田 : 化学機械, 15, 5 (1951)
- 4) Singer, E., and Wilhelm, R. H. : Chem. Eng. progr.,
46, 343 (1950)
- 5) Ting, A. P. : Ind. Eng. Chem., 47, 2293 (1955)
- 6) Topper, L. : A. I. Ch. E. Journal, 1, 463 (1955)
Ibid, 6, No. 2 3J (1960)
- 7) Smith, J. M. : "Chemical Engineering Kinetics,"
p. 347, McGraw-Hill, N. Y., (1956)
- 8) 進藤, 久保田 : 化学工学, 19, 487 (1955)
- 9) 明島, 久保田 : 「最近の反応工学, 才1集」, p. 81, 槇書店
(1959)
久保田, 明島 : 化学工学, 28, 284 (1964)
- 10) Mickley, H. S., Sherwood, T. K., and Reed, C. E. :
"Applied Mathematics in Chemical Engineering" p. 362. McGraw-Hill, N. Y., (1957)
- 11) Lapius, L. : "Digital Computation for Chemical
Engineers", p. 162, McGraw-Hill, N. Y.,
(1962)
- 12) Rosenberg, D. U., Durrill, P. L., and Spencer, E.
H. : British Chemical Engineering, 7, 186 (1962)
- 13) Deans, H. A., and Lapidus, L. : A. I. Ch. E. Journal
6, 656, 663 (1960)
- 14) Hougen, O. A., and Watson, K. M. : "Chemical
Process Principles, part III" p. 1033
John Wiley, (1947)

- 15) Baron, T. : Chem Eng Progr., 49, 443 (1953)
- 16) Hoelscher, H.E. : Chem. Eng. Sci., 6, 183 (1957)
- 17) Beek, J., Jr., and Singer, E : Chem. Eng. Progr.,
47, 534 (1951)
- 18) Walas, S. M. : "Reaction Kinetics for Chemical
Engineers", p.180, 215 McGraw-Hill
N.Y., (1959)
- 19) Argo, W. B., and Smith, J. M. : Chem. Eng. progr.,
49, 443 (1953)
- 20) 矢木 国井 : 化学工学, 18, 576 (1954)
- 21) Plautz, D. A., and Johnstone, H. F. : A. I. Ch. E.
Journal, 1, 193 (1955)
- 22) Schuler R. W, Stallings, V. P., and Smith, J. M. :
Chem. Eng. Progr., Symposium Ser., 4
48, 19 (1952)
- 23) Carslaw, H S., and Jaeger, J. C. : "Conduction of
Heat in Solids" p 493 Oxford, (1959)
- 24) Beek, J. : "Advances in Chemical Engineering,
No. 3" p. 203, Academic Press, (1962)
- 25) 永田 橋本, 谷山, 西田 : 化学工学 26, 569 (1962)

第2章 充填層の総括伝熱係数に対する 反応熱の影響

§ 2.1 緒 言

流れを伴う充填層の伝熱現象は、その研究の初期においては、空管の場合と類似に充填管壁に肉する総括の伝熱係数によって取扱われてきた。その後 充填層内部の温度分布をより詳細に明らかにするために、有効熱伝導度 k_e および壁境膜伝熱係数 h_w の概念が導入された。

触媒反応管の設計において、半径方向の温度および濃度の分布を無視する、いわゆる一次元的な設計方法では総括の伝熱係数によって管内の伝熱現象を取扱うことができる。それに反して半径方向の温度変化を考慮する三次元的な取扱法による場合には、 k_e と h_w の値が必要になる。

オ1章において、半径方向の温度分布を考慮する新らしい簡便な設計法を提出した。この設計理論は一次元的方法と三次元的方法との中間的性格を持っており、 k_e , h_w および総括伝熱係数 h_o の三つの値が必要である。

総括伝熱係数については、Colburn 以来多くの実験的研究が蓄積されてきたが、この係数は k_e および h_w とに比較して装置形状 入口からの距離、温度分布などによって影響を受けやすいことが指摘されている。¹⁾ このことは総括伝熱係数が k_e と h_w とを総括した性質を持つことから当然であつて、 k_e と h_w の値から総括伝熱係数を計算によって求める方が合理的だと考えられる。この事実はすでに多くの研究者により指摘されていて、それらの伝熱特性値の間の関係式が導かれている。^{2,3,4,5,6)}

しかしながら、それらの研究はいずれも総括伝熱係数の定義式

に不合理な点があり、さらに発熱源が存在しない場合について論じたものであって、反応による発熱（吸熱）を伴う場合に、それらの関係式をそのまま使用してよいかどうかには明らかにされていない。

そこで、本章ではまず総括伝熱係数の定義式を明確にして、充填層での熱移動に対する反応係数中の概念を導入することにより総括伝熱係数におよぼす反応の影響を理論的に考察した。

§ 2.2 総括伝熱係数の定義式

第 1 章で述べたように、触媒充填層内の温度ならびに濃度分布に対する基礎式は

$$-\frac{\partial t}{\partial x} + \kappa \left(\frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial t}{\partial y} \right) + \alpha r = 0 \quad (2.1)$$

$$-\frac{\partial f}{\partial x} + \delta \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial f}{\partial y} \right) + \beta r = 0 \quad (2.2)$$

であり、境界条件は

$$x = 0 \quad : \quad t = t_0 \text{ (一定)} \quad (2.3)$$

$$f = f_0 \text{ (一定)} \quad (2.4)$$

$$y = 0 \quad : \quad \partial t / \partial y = 0 \quad (2.5)$$

$$\partial f / \partial y = 0 \quad (2.6)$$

$$y = 1 \quad \partial t / \partial y + h t = 0 \quad (2.7)$$

$$\partial f / \partial y = 0 \quad (2.8)$$

k_e および k_w の値は反応がない条件について求められるのが普通である。つまり (2.1) 式において $\alpha r = 0$ の場合に相当する。その時の温度分布は次式のようになり、断面内の平均温度 t_m も計算できる。

$$t = t_0 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{b_i J_0(\xi_i y)}{(\xi_i/2)} \quad (2.9)$$

$$t_m = t_0 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{(\xi_i/2)^2} \quad (2.10)$$

ただし、 ξ_i は $\xi_i J_1(\xi_i) = h J_0(\xi_i)$ の i 番目の正根であり⁷⁾
 $\eta_i = 1 + (\xi_i/h)^2$, $a_i = e^{-\kappa x \xi_i^2} / \eta_i$, $b_i = e^{-\kappa x \xi_i^2} / \eta_i J_1(\xi_i)$ の関係がある。

従来総括伝熱係数の定義式としては、熱交換器と類似に、対数平均温度差を伝熱の推進力にとったものが用いられている。すなわち平均温度を t_m で表わし、微小区間 dL について熱収支をとると、

$$-\pi R_w^2 G C_p \cdot dt_m = 2\pi R_w dL \cdot h_{en} \cdot t_m \quad (2.11)$$

これを h_{en} 一定として積分すると、総括の伝熱係数 h_{en} の定義式が得られる。

$$h_{en} = \frac{R_w G C_p}{2L} \ln \frac{t_0}{t_m} \quad (2.12)$$

t_m は (2.10) 式で与えられるから (2.12) 式は次のようになる。

$$\frac{h_{en} R_w}{k_e} = \frac{1}{2\kappa x} \left[-\ln \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{(\xi_i/2)^2} \right] \quad (2.13)$$

h_{en} は (2.12), (2.13) 式から明らかなように 管軸長さの関数である。しかし (2.12) 式は問題にしている区間において、 h_{en} が変化しないとして (2.11) 式を積分しているから、その区間における平均値である。したがって局所的な伝熱係数を論ずるには h_{en} は不適当である。

これに反して、オ 1 章において管壁からの熱移動量に注目し、局所的な総括伝熱係数 h_0 を次式で定義した。

$$\frac{h_0 R_w}{k_e} = - \frac{(\partial t / \partial y)_{y=1}}{t_m} \quad (2.14)$$

いま化学反応が存在しない場合を考え、(2.9)、(2.10) 式を用いて(2.14)式を計算すると

$$\frac{h_0 R_w}{k_e} = 2 \frac{\sum_{i=1}^{\infty} a_i}{\sum_{i=1}^{\infty} a_i / (\frac{\xi_i}{2})^2} \quad (2.15)$$

h_{en} と h_0 を比較するために、両者の値を $h = h_w R_w / k_e$ を助変数にして、 hX の関数として図示すれば Fig 2.1 が得られる。 hX が 0 および ∞ の両極限では両者は一致するが、その他の位置では、常に h_{en} の方が h_0 よりも大きな値を示す。さらに h が大きい程両者の差が大きくなり、その傾向は特に入口付近の過渡的区間において著しい。

h_{en} に比較して h_0 の方が速やかに一定値に漸近し、管軸方向の長さ依存する割合が少なく、さらに反応を伴う場合には(2.12)式では不都合である矣を考慮して、伝熱係数の定義式として(2.14)式を採用することにする。

§2.3 反応を伴う場合の h_0

充填層における伝熱特性値は反応が存在しない系について求められるのが普通であるが 前田¹⁾も定性的に指摘しているように、反応を伴う場合には上記の値になんらかの修正を加える必要がある。

そこでまず充填層内部で反応による発熱が加わった場合に反応熱が伝熱特性の上にどのような影響を及ぼすかを考えよう。反応の進行とともに温度が上昇し、さらに反応ガスの組成が変化して行くから この両者は流体の物性値 (流体の密度 比熱 粘度 熱伝導度) および反応熱に影響を及ぼす。しかし、ここでは反応

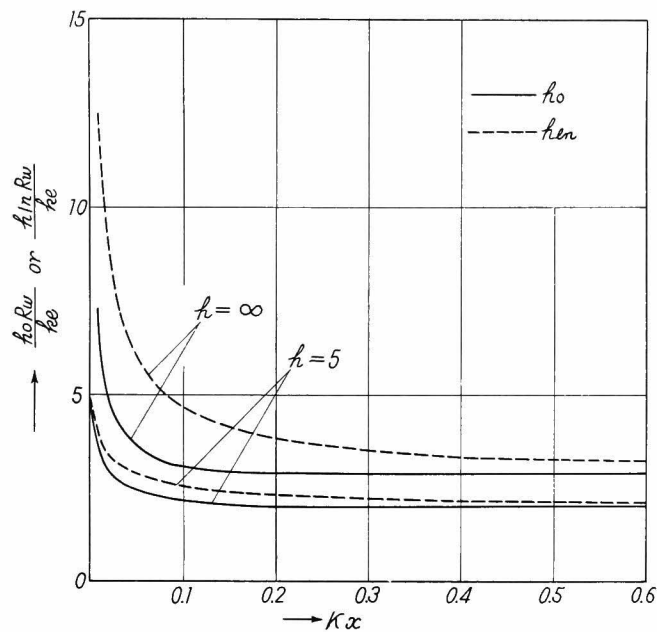


Fig. 2.1

h_o と h_{in} の比較

の物性値への影響は考えないことにする。

次に有効熱伝導度 k_e および壁境膜伝熱係数 h_w に及ぼす反応による発熱の影響について考える。Ango・Smith⁸⁾、矢木・国井⁹⁾ 国井 Smith¹⁰⁾ は有効熱伝導度 k_e に対する理論的考察を行なっている。彼らが考えている伝熱機構に基づいて反応の影響を検討した結果、充填物の接触面近傍の境界層の厚さに対する影響が一応問題になるが、それ以外の伝熱機構は反応の有無に左右されないと考えられる。

h_w についてもほぼ k_e と同様に考えられるから、 $h (= h_w R_w / k_e)$ の値は反応の有無に無関係である。

最後に反応により温度が上昇する場合には、半径方向の温度分布の形状が変化することに注意すべきである。

オ1章において、一般に複雑な関数である反応速度を簡単なモデルによって近似する方法を提案した。すなわち仮想的なモデル反応

管と実際の反応管の半径方向の温度分布が互に幾何学的な相似関係にあるとする新しい仮定によって過渡的補正係数 α および温度比 ψ の概念を導いた。しかし α および ψ は助変数 λ により異なる値をとる。 λ は反応速度を分母に含む値であるから、 α および ψ も反応の有無ならびにその速度の大小に影響されることになる。

(2.14)式で示した $h_0 R_w / k_e$ の定義式と α および ψ の定義式の類似性から総括伝熱係数 h_0 も反応の影響を受けることが予想される。すでに k_e および h_w 、したがって、 k および k_c は反応に無関係であるとしたから、 $h_0 R_w / k_e$ についても α および ψ と同様に $h_0 \lambda$ を助変数にして kx に対して線図に表わすことができる。

§2.4 充填層での熱移動に対する反応係数

第1章で導入したモデル反応管の考え方が反応を伴う場合の伝熱係数の解析においても有効に利用できることを示そう。次の仮定を導く。

- 5) 反応管内のある断面での半径方向の温度($t = T - T_w$)の分布は、仮想的なモデル反応管の同一断面の温度分布に幾何学的に相似である。

以後、モデル反応管の温度にプライムを付けて示すと、仮定5)によって両反応管の半径方向の温度分布につき、次の関係式が成立する。

$$t(x, y) = w(x) \cdot t'(x, y), \quad 0 \leq y \leq 1 \quad (2.16)$$

ここに $w(x)$ は反応管のある断面位置における両反応管の半径方向の温度分布についての幾何学的な相似比であり、この値は各断面位置によって異なった値をとる。しかし半径位置 y には無関係である。さらに(2.16)式を断面について積分すると平均温度

について次の(2.17)式が成立する。

$$t_m(x) = \omega(x) \cdot t'_m(x) \quad (2.17)$$

(2.16), (2.17) 式を k_0 の定義式の(2.14)式に代入すると

$$\begin{aligned} \left(\frac{h_0 R_w}{k_e} \right)_{real} &= - \frac{\omega(x) (\partial t' / \partial y)_{y=1}}{\omega(x) t'_m} = - \frac{(\partial t' / \partial y)_{y=1}}{t'_m} \\ &= \left(\frac{h_0 R_w}{k_e} \right)_{model} \end{aligned} \quad (2.18)$$

すなわち、仮定5)を導入すると、実際の反応管とそれに対応する仮想的モデル反応管における $(h_0 R_w / k_e)$ は数値的に等しいという結果を得る。換言すれば、一般に複雑な反応過程を含むために解析が困難な実際の反応管について $(h_0 R_w / k_e)_{real}$ の値を求める代わりにモデル反応管について得た値の $(h_0 R_w / k_e)_{model}$ を近似的に使用してもよいことになる。

オ1章同様、3種のモデルについての $(h_0 R_w / k_e)$ の値を与える式を導入する。

$$(1) \text{ 第1種モデル} : r = \bar{R} \text{ (一定)} \quad (2.19)$$

ここに \bar{R} は代表反応速度であり、次式で計算できる。

$$\bar{R} = (r_m)_{av} = \frac{R_w}{\beta} \cdot \frac{\Delta f_m}{\Delta L} \quad (2.20)$$

さて オ1章で得たオ1種モデルに対する理論温度分布式(1.36)から(2.14)式に従って計算すると、

$$\left(\frac{h_0 R_w}{k_e} \right)^I = 2 \frac{\lambda^I \sum_{i=1}^{\infty} a_i + \left\{ 1 - \sum_{i=1}^{\infty} a_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right)^2 \right\}}{\sum_{i=1}^{\infty} a_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right)^2 + \left\{ \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{R} \right) - \sum_{i=1}^{\infty} a_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right)^4 \right\}} \quad (2.21)$$

ただし、 λ^I は次式で与えられる。

$$\lambda^I = 4k t_0 / \alpha \bar{R} = \frac{4\beta k t_0}{\alpha R_w} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta f_m} \quad (2.22)$$

λ^I は発熱量（吸熱量）を分母に含む値であるから、総括伝熱係数を含む無次元数 $(h_0 R_w / h_e)^I$ の値は反応速度の関数である。
 (2.21) 式において、 $\lambda^I = \infty$ とすると分子および分母のそれぞれ每一项が支配的になって、(2.15) 式と同一になる。すなわち反応による発熱を伴わない場合は (2.22) 式において $\lambda^I = \infty$ の場合に相当するわけである。

従来の諸研究においては反応のない場合について求めた伝熱特性値を反応を伴う場合にそのまま使用していたが、これは反応の種類や如何を問わず、モデル反応管として常にオノ一種モデルの $\lambda^I = \infty$ の場合を想定して、暗々裡にモデルと実際の両反応管における半径方向の温度分布に対する相似性の仮説を承認していたことになる。

Fig 2.2 に $h = \infty$ の場合に $\lambda^I = \infty$ における h_0 の値を基準にとり、反応による発熱が総括伝熱係数にどのような影響を与えるかを示した。たとえば $\lambda^I = 0.1$, $Kx = 0.2$ のときには、反応が存

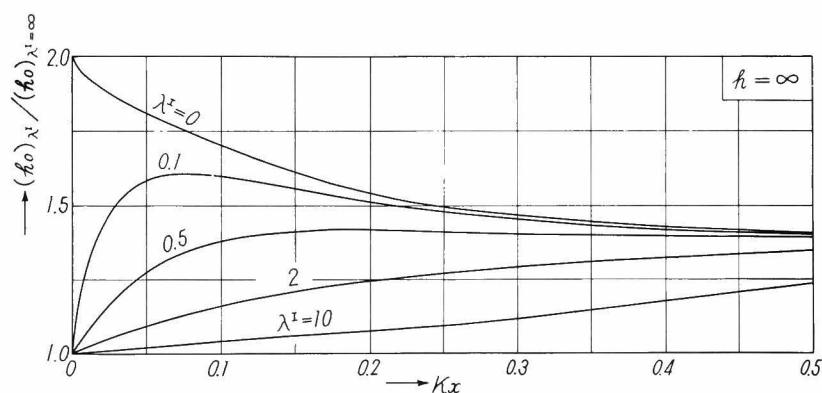


Fig.2.2

$$(h_0)_{\lambda^I}^I / (h_0)_{\lambda^I=\infty} \quad \text{vs. } Kx$$

在しない場合に比較して h_0 は約 50 % 増加することが示されている。

(2.21) 式は $KX \rightarrow 0$ および $KX \rightarrow \infty$ において次のごとくなる。

$$\lim_{KX \rightarrow 0} \left(\frac{h_0 R_w}{k_e} \right)^I = h \equiv \frac{h_w R_w}{k_e} \quad (2.23)$$

$$\lim_{KX \rightarrow \infty} \left(\frac{h_0 R_w}{k_e} \right)^I = \begin{cases} \frac{4h}{4+h} & (\lambda^I \neq \infty) \quad (2.24) \\ \frac{\xi_1^2}{2} & (\lambda^I = \infty) \quad (2.25) \end{cases}$$

すなわち $KX=0$ においては $h_0 = h_w$ の関係が成立する。反応層入口においては温度分布が均一であり、伝熱抵抗は管壁境界膜のみに存在すると考えてもよいから 当然 h_0 は壁境界膜伝熱係数 h_w に等しいわけである。

Fig. 2.3 に (2.24) および (2.25) 式の関係を図示した。
($h_0 R_w / k_e$) の値は反応による発熱(吸熱)を含む系においては、反応速度の大小およびその特性の如何を問わず、すべて $4h / (h+4)$ に収斂することは不合理と考えられよう。しかしこの実

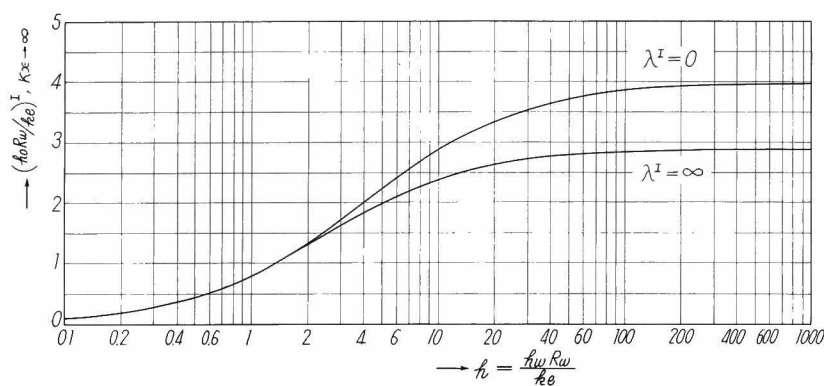


Fig. 2.3

$(h_0 R_w / k_e), KX \rightarrow \infty$ vs. h .

は反応速度を大胆に近似化したオ1種モデルの場合には避けられない性質である。反応速度に対する近似の程度を高めれば、当然反応速度の特性によつて h_0 は異なつた漸近値をとるであろう。(§2.5参照)。

さて 融媒層において反応を伴う伝熱現象を論ずる場合に、反応による発熱が存在しない純粹の伝熱現象のみの状態が基準になると考えられる。そこで(2.21)式の $(h_0 R_w / k_e)^I$ の値を反応のない場合の漸近値である(2.25)式の $\xi_1^2/2$ で除した値を考えて、これを“充填層での熱移動に対する反応係数”と呼び ϕ^I で表わすことにする。すなわち

$$\begin{aligned}\phi^I &= \frac{(h_0 R_w / k_e)^I}{(h_0 R_w / k_e)^I_{\kappa x \rightarrow \infty, \lambda^I \rightarrow \infty}} \\ &= \frac{(h_0 R_w / k_e)^I}{(\xi_1^2 / 2)}\end{aligned}\quad (2.26)$$

ここに、 ξ_1 は超越方程式 $\xi_i J_1(\xi_i) = h J_0(\xi_i)$ のオ1番目の正根であり、 h のみの関数である。⁷⁾ゆえに ϕ^I は $(h_0 R_w / k_e)^I$ と同じく無次元数 h 、 λ^I および κx の関数である。

(2.21)式を(2.26)式に代入すると、オ1種モデルによる反応係数 ϕ^I の計算式が得られる。

$$\phi^I = \frac{4}{\xi_1^2} \cdot \frac{\lambda^I \sum_{i=1}^{\infty} a_i + \left\{ 1 - \sum_{i=1}^{\infty} a_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right)^2 \right\}}{\lambda^I \sum_{i=1}^{\infty} a_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right)^2 + \left\{ \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{h} \right) - \sum_{i=1}^{\infty} a_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right)^4 \right\}}\quad (2.27)$$

Fig.2.4 に $h = 2.5, 10$ および ∞ の場合に ϕ の値を λ を助変数にして κx の関数として図示してある。たとえば $h = 10$ 、 $\lambda^I = 1$ 、 $\kappa x = 0.10$ における $(h_0 R_w / k_e)^I$ の値を知るには、まずFig.2.3の $\lambda^I = \infty$ の曲線で横軸の $h = 10$ に対する $\xi_1^2/2$ の値

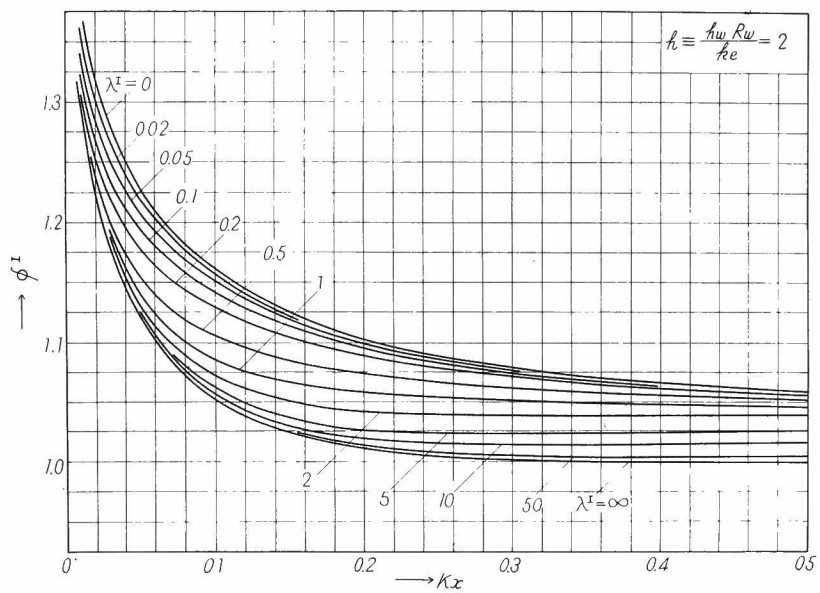


Fig. 2.4-A

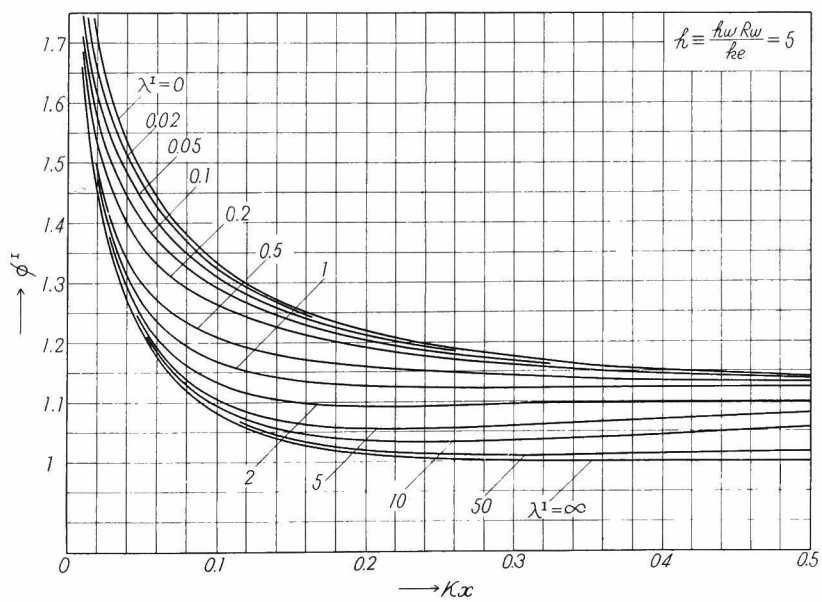


Fig. 2.4-B

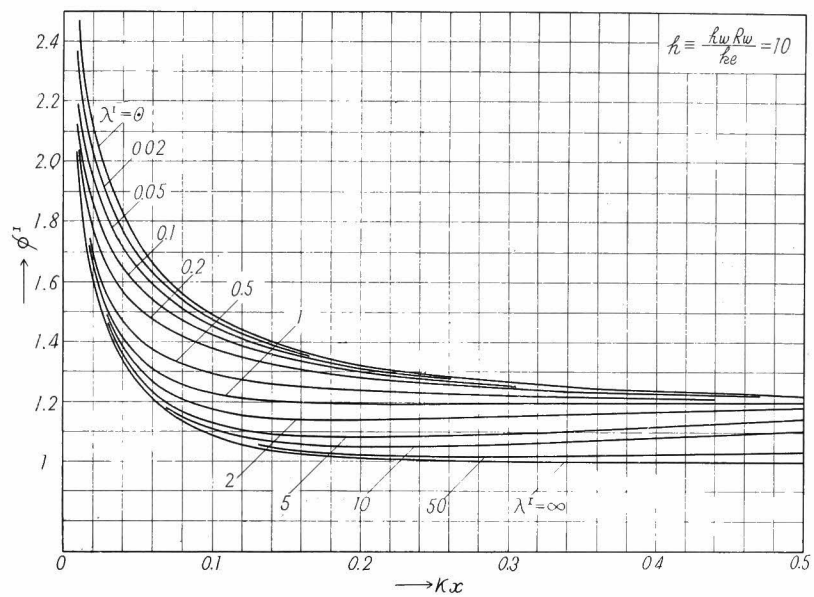


Fig.2.4-C

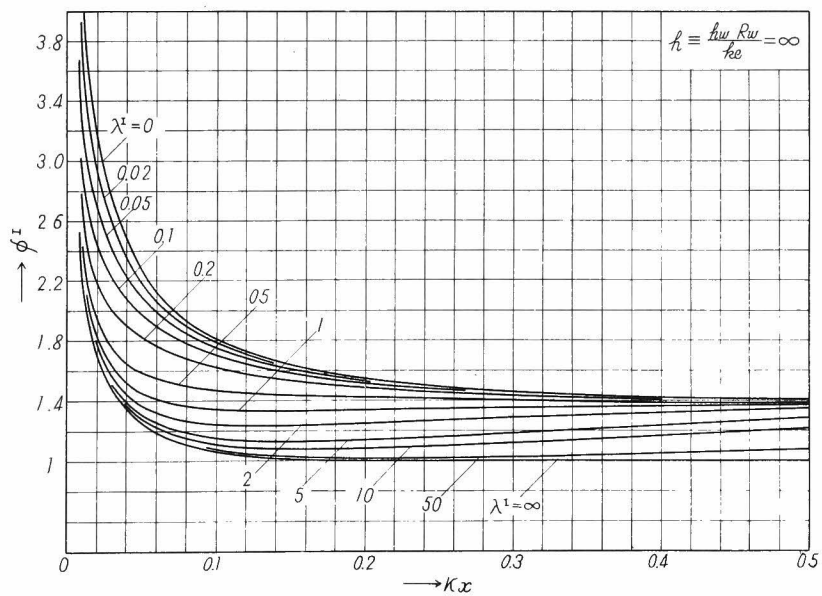


Fig2.4-D

第1種モデルに対する反応係数 ϕ_1 の線図

2.38 を読みとっておき それに Fig.2.4-(c) から得た ϕ^I の値 1.23 を乗ずれば、

$$(h_0 R_w / k_e)^I = 2.38 \times 1.23 = 2.93$$

を得る。Fig. 2.4 において $KX \rightarrow 0$ の ϕ^I の値は與へていないが、(2.23) 式から明らかなように

$$\lim_{KX \rightarrow 0} \phi^I = h / \left(\frac{\xi_1^2}{2} \right) \quad (2.28)$$

になる。

λ^I の値が小なるほど、つまり反応による発熱量が大なるほど ϕ^I の値、したがって総括伝熱係数 h_0 の値が大きくなっており、そしてこの傾向は h が大きくなると一層顕著になる。助変数 h は充填層内部と管壁境界における伝熱抵抗の比を示す値である。 h が小さいとき つまり充填層内部の伝熱抵抗が管壁境界におけるそれと比較して小さい場合には、管壁付近を除いて半径方向の温度分布はほぼ均一と考えられ、反応による発熱量の大小によって温度分布の形状そのものは変化しないと考えられる。したがって、伝熱係数 h_0 に対しても反応の影響は僅小であることが理解できる。

これに反して h が大きくなると充填層内部の伝熱抵抗が支配的になり、半径方向の温度分布は均一でなく中心軸上で最高値（吸熱反応では最低値）をとる分布形を示す。この分布の形状が発熱量によって変化を受け、それが h_0 にも影響を及ぼすと考えられる。

§2.5 第2種および第3種モデルによる反応係数

前節に引続きオ2種およびオ3種モデルによる結果について検討する。

オ1章で導いたオ2種ならびにオ3種モデルに対する温度分布

式から反応係数の理論解が得られる。

$$(2) \text{ 第2種モデル} : r = A_0 e^{-\mu x} \quad (2.29)$$

この場合には

$$\phi^{\text{II}} = \frac{4}{\xi_1^2} \cdot \frac{\left\{ \lambda^{\text{II}} \sum_{i=1}^{\infty} a_i + e^{-\gamma^2 \kappa x} \left[\frac{J_1(\gamma) / (\frac{\gamma}{2})}{J_0(\gamma) - (\gamma/\kappa) J_1(\gamma)} \right] - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{(\frac{\xi_i}{2})^2 - (\frac{\gamma}{2})^2} \right\}}{\left\{ \lambda^{\text{II}} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{(\frac{\xi_i}{2})^2} + e^{-\gamma^2 \kappa x} \left[\frac{J_1(\gamma) / (\frac{\gamma}{2})^3}{J_0(\gamma) - (\gamma/\kappa) J_1(\gamma)} - \frac{1}{(\frac{\gamma}{2})^2} \right] - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{(\frac{\xi_i}{2})^2 \left[(\frac{\xi_i}{2})^2 - (\frac{\gamma}{2})^2 \right]} \right\}} \quad (2.30)$$

$$(3) \text{ 第3種モデル} : r = l + mt \quad (2.31)$$

オ2種モデルに対する(2.30)式の λ^{II} を λ^{III} に、 γ を ν にそれぞれ書き変えれば、そのまま使用できる。ただし次の関係がある。

$$\lambda^{\text{II}} = 4 \kappa t_0 / \alpha A_0 = 4 \kappa t_0 / \alpha (r)_{x=0}, \quad \gamma = (\mu / \kappa)^{\frac{1}{2}}$$

$$\lambda^{\text{III}} = 4 \kappa t_0 / \alpha l = 4 \kappa t_0 / \alpha \cdot (r)_{t=0}, \quad \nu = (\alpha m / \kappa)^{\frac{1}{2}}$$

ϕ^{I} に比較して ϕ^{II} および ϕ^{III} の場合には助変数がさらに一つ増加するから、一般的図示は一層困難になる。(2.30)式から計算すると、管軸方向長さが大きくなった場合の $(h_0 R_w / k_e)^{\text{II}}$ の漸近値は次式で与えられる。

$$\lim_{\kappa x \rightarrow \infty} \left(\frac{h_0 R_w}{k_e} \right)^{\text{II}} = \begin{cases} \frac{4h}{4+h} & (\gamma=0) & (2.32) \\ \frac{\gamma^2 J_1(\gamma)}{(2+\frac{\gamma^2}{h}) J_1(\gamma) - \gamma J_0(\gamma)} & (0 < \gamma < \xi_1) & (2.33) \\ \frac{\xi_1^2}{2} & (\gamma \geq \xi_1) & (2.34) \end{cases}$$

Fig. 2.5 に上の関係を図示した。 γ の代わりに ν を用いると上の関係式はオ3種モデルに適用できる。 $\gamma = 0$ と $\gamma \rightarrow \infty$ に対する $(h_o R_w / k_e)^{\text{II}}$ $kx \rightarrow \infty$ の値は(2.24)および(2.25)式と同一である。上式ならびに Fig. 2.5 の特性から明らかなように、オ2種およびオ3種モデルに対する総括伝熱係数の値はオ1種モデルにおける両極限、すなわち Fig. 2.3 の $\lambda^{\text{I}} = 0$ と $\lambda^{\text{I}} = \infty$ の曲線間に入ってくることが示されている。このことから ϕ^{II} および ϕ^{III} は ϕ^{I} と同様な傾向を持ち、単に漸近値だけでなくあらゆる kx の値に対して、 ϕ^{II} , ϕ^{III} の値がオ1種モデルにおける $\lambda^{\text{I}} = 0$ および $\lambda^{\text{I}} = \infty$ の曲線で示される両極限の間に入ってくることが推定できる。(オ1章 § 1.3 参照)

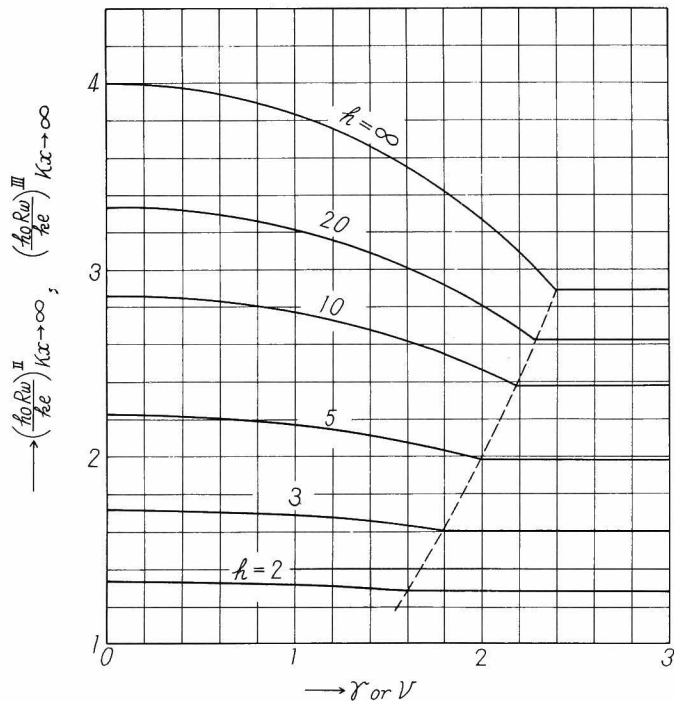


Fig. 2.5

第2,3種モデルに対する $(h_o R_w / k_e)$ の漸近値

さらに一般の反応を含む系に対しても、オノ種モデルによって h_0 に対する反応の影響の両極限が推定できよう。したがって仮定 5) を適用したために生ずる誤差の両極限を評価することが可能になる

〔例題〕ある触媒反応管の平均反応率を軸方向に測定した。総括伝熱係数の値が反応のない場合に比較してどの程度増加するかをオノ種モデルを用いて推定せよ。

$$R_w = 2 \text{ [cm]}, \quad T_w = 100 \text{ [}^\circ\text{C]}, \quad T_0 = 150 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

$$\alpha = 2000 \text{ [gr} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C / gr-mole]}$$

$$\beta = 5 \text{ [gr hr / gr-mole]}, \quad K = 0.02 \text{ [-]},$$

$$h = 10 \text{ [-]}, \quad L = 25 \text{ [cm]} \text{ において } df_m/dL = 0.025 \text{ [1/cm]}.$$

〔解〕 (2.22) 式から

$$\begin{aligned} \lambda^I &= \frac{4\beta K t_0}{\alpha R_w} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta f_m} = \frac{(4)(5)(0.02)(150-100)}{(2000)(2)} \cdot \frac{1}{0.025} \\ &= 0.2 \text{ [-]} \end{aligned}$$

一方 $L = 25 \text{ [cm]}$ に対応する KX の値は

$$KX = K(L/R_w) = (0.02)(25/2) = 0.25 \text{ [-]}$$

ゆえに Fig. 2.4-(C) から反応係数 ϕ^I は

$$\phi^I = \phi^I \{ \lambda^I = 0.2, KX = 0.25, h = 10 \} = 1.27 \text{ [-]}$$

これに対応して反応のない場合の反応係数 ϕ^I は $\lambda^I = \infty$ とすればよいから

$$\phi_{\text{no reaction}}^I = \phi^I \{ \lambda^I = \infty, KX = 0.25, h = 10 \} = 1.0 \text{ [-]}$$

それゆゑ反応のない場合に比較して反応係数、したがって総括伝熱係数の値は27%増加していることが理解できる。

§ 2.6 結 言

充填層の総括伝熱係数 k_0 に対する反応熱の影響を理論的に解析した。

オ1章で新しく導入したモデル反応管および温度分布の相似性の仮設を基礎にすると、解析が困難な実際の反応管における反応係数 ϕ_{real} の代わりにモデル反応管の反応係数 ϕ_{model} を近似的に使用できることを示した。そして、三種類のモデルに対する反応係数の線図を作成した。

化学反応による発熱を伴なう場合の総括伝熱係数の値は反応を含まないときに比較して増加する。その増加割合は $k (= k_w R_w / k_e)$ の値が大きい程著しい。

〔附 記〕本章の内容は文献 11) において発表したものである。

オ2章における使用記号表は p. 44 を参照されたい。

第2章引用文献

- 1) 前田 : 「触媒層の伝熱」, 新化学工学講座 P. 35
日刊工業新聞社 (1957)
- 2) Calderbank, P. H., and Pogorski, L. A : Trans.
Instn. Chem. Engrs., 35, 195 (1957)
- 3) 八田, 前田; 化学機械, 12, 56, (1948)
- 4) McAdams, W. H. : "Heat Transmission," p. 291
McGraw-Hill, N. Y., (1954)
- 5) Singer, E., and Wilhelm, R. H. : Chem Eng.
Progr., 46, 343 (1950)

- 6) 矢木、国井、下村 : 化学工学 , 21, 342 (1952)
- 7) Carslaw, H S , and Jaeger, J. C : "Conduction of Heat in Solids", p.493, Oxford. (1959)
- 8) Argo W.B., and Smith J.M : Chem. Eng. Progr., 49, 443 (1953)
- 9) 矢木 国井 ; 化学工学 , 18, 576 (1954) , A I. Ch. E. Journal , 3, 373 (1957)
- 10) 国井 , Smith, J. M. : A. I Ch. E Journal, 6, 71 (1960)
- 11) 橋本 永田 : 化学工学 , 27, 130 (1963)

第Ⅱ編 反応装置設計に必要な基礎データ

反応装置内部では化学的過程と物理的過程が複雑に結合している。したがって、反応装置の設計には 化学的、物理的な基礎データが必要になる。本編ではニッケル、珪藻土触媒によるベンゼンの水素添加反応を取上げて、先ずオ3章において反応速度論的研究を行ない 反応速度式を決定し、つぎにオ4章では触媒反応管内の温度分布と反応率分布を測定した。さらにオ5章においては、触媒充填層の伝熱特性値を実測した。

第3章 ベンゼンの気相水素添加反応の速度式

§ 3.1 緒 言

本章では、ベンゼンの気相水素によるシクロヘキサン合成反応について、工学的立場から反応速度を測定し、一般的な反応速度式を決定した。

ベンゼンの水素反応についてはすでに各種の触媒について反応の特性が明らかにされている。^{1, 2)} しかし、反応装置設計の基礎データとしての反応工学的研究は少ない。

反応機構についてもいろいろ提案されているが、いずれも狭義の表面反応が律速段階になるという点では一致している。*Herbo*^{3, 4)}らは触媒表面には2種類の活性座が存在し、それぞれ水素および炭化水素を選択的に活性化すると考えた。さらに水素3分子がベンゼン核に同時に反応するのではなく、中間生成物を経過して逐次に添加されて行き、そのオー段階であるシクロヘキサディエンになる素反応が反応全体の律速過程であると述べている。この反応機構は後述の Table 3 の I A 2 機構に相当する。*Balandin*⁵⁾の提案した反応速度式もほぼ *Herbo* のものと同じ型である。

一方、*Matard*ら²⁾は流動層で実験を行なった。その結果触媒上の活性座は1種類であり、反応の律速段階は吸着した水素3分子が吸着ベンゼンに同時に添加する過程であるとして次式を提案した。

$$r = \frac{k \cdot K_H^3 K_B P_H^3 P_B}{(1 + K_H P_H + K_B P_B)^4} \quad (3.1)$$

この速度式は I B 1 機構において、シクロヘキサンの吸着平衡定数を無視した場合に相当する。

最近、Canjar & Manning⁶⁾は Selwood⁷⁾の研究結果を基礎にし、Motardらの実験結果を再検討して、II B 3 機構に相当する速度式が合理的であると発表した。

本章では微分反応器を用いて まず初期反応速度を測定し、その結果を基にして Hougen - Watson⁸⁾の解析法によって見掛けの反応機構を推定し、初期反応速度式を決定した。ついで原料中にシクロヘキサンを加えた場合の反応速度を測定し、さきに推定した反応機構に従って、その影響を検討した。それらの結果から初期反応速度については、Motard らが提案した(3.1)式が妥当であるが、一般の反応速度においてはシクロヘキサン分圧の影響は無視できず、反応速度式として次式がより合理的であることが明らかとなった。

$$r = \frac{k K_H^3 K_B P_H^3 P_B}{(1 + K_H P_H + K_B P_B + K_C P_C)^4} \quad (3.2)$$

使用した触媒は日揮化学製のニッケル・珪藻土触媒であるが、本研究においては、二種類の触媒を使用した。便宜上、A型、C型と区別して呼ぶことにする。両者は粒径、その他も少々異なるが、C型はA型に比較して活性水準が少々高い。

本章では 最初A型触媒について速度論的研究を行ない、反応機構を推定して それを基礎にして(3.2)式に示す速度式を決定した。ついでC型触媒についてもA型同様に反応速度を実測し、(3.2)式が適用できることを示して、速度定数 k ならびに各成分の吸着平衡定数の温度依存性を定めた。

なお、オ4章以降において、ニッケル触媒といえは、特にことわらない限りすべてC型触媒を指すことにする。

§ 3.2 実験装置および実験方法

3.2.1 フローダイヤグラム

実験装置の概要を Fig 3.1 に示す。水素は脱酸素炉 (2) で微量の酸素が除去されてから、蒸発管に入る。脱酸素炉はステンレ

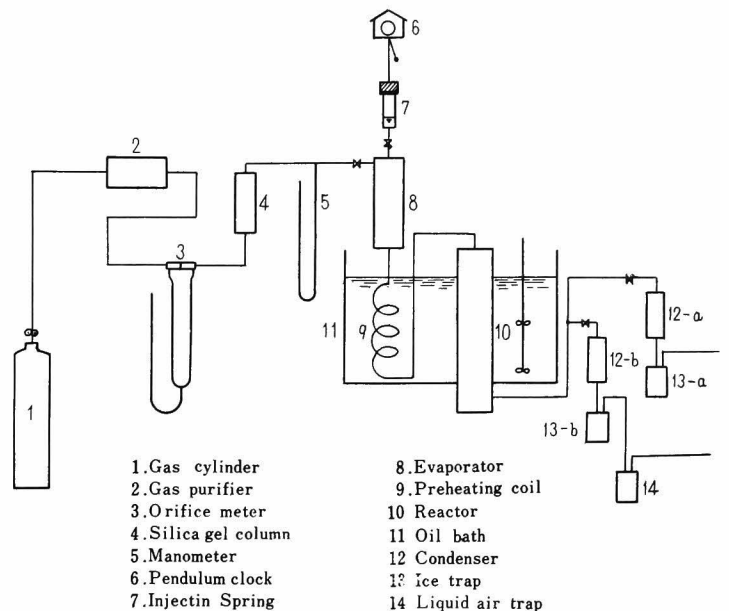


Fig.3.1
フローシート

ス円管に銅鋼を入れてあり、電気炉で約 400°C に加熱する。一方ベンゼンとシクロヘキサンは鳩時計 (6) と注射器 (7) よりなる液滴下装置より定常的に蒸発管に導かれる。本装置は東工大の斯波教授ら⁹⁾ によって工夫されたものである。すなわち鳩時計のおもりが、一定速度で落下する性質を利用して注射器のピストンを鳩時計のおもりで押させ注射器内の液を一定流量で滴下させる装置である。あらかじめ時計の振子長さと流量を検定しておく。100 cc および 200 cc のリュアロック型注射器を使用して、60~150 (cc/hr) まで流量を変化できた。

反応ガスは予熱コイル(9)でほぼ油槽の温度まで加熱されてから微分反応器(10)に入って反応する。反応生成物は冷却器(12)およびトラップ(13)でベンゼン・シクロヘキサン混合物が分離される。冷却器系は並列になっており α は定常状態に達するまでの反応物の捕集に、 β は試料の採取に使用される。

3.2.2 反応管

反応管は内径 22mm 長さ 45cm のステンレス製で詳細は Fig. 3.2 に示されている。本反応は激しい発熱反応であるから反応率

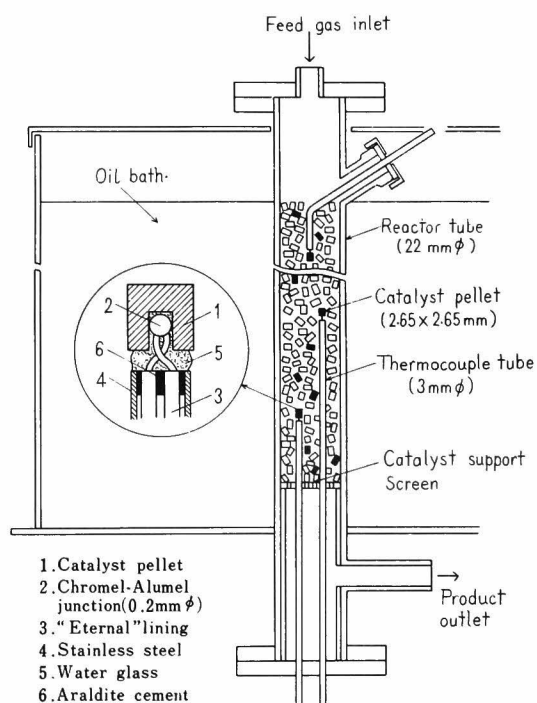


Fig.3.2

微分反応管と触媒温度の測定法

を10%以内におさえて微分型反応管とし、さらに触媒を多量の不活性のアルミニウム粒子(3mm/3mm)で稀釈して、伝熱面積を大きくし、触媒層をできるだけ等温に近づけた。充填する触媒量は0.4～1.30 grで個数にして30個以内である。触媒粒子1に対してアルミニウム粒子は50程度であり、約30cmの深さに触媒粒子が均一に分布するようにあらかじめ均等に分割しておいたアルミニウム粒子と触媒1個を交互に充填した。

反応温度はSmithら¹⁰⁾の方法にならい、触媒にドリルで小孔をあけ、そこに熱電対(0.2mmφのクロメル-アルメル線)の先端を埋め込み、ガス温度でなく触媒そのものの温度を直接測定した。触媒層の反応温度としてはFig. 3.2に示すように、反応管の上・中および下部の三つの算術平均値を用いた。通常の実験では、この三ヵ所における最高および最低の温度差は8°C以内であった。しかし触媒層と油槽の温度差はかなり大きく最大で約40°Cであった。したがって半径方向に大きな温度分布の存在が懸念されたので、上部熱電対により触媒を中心部においた時と反応管壁に付着させた場合の温度を比較したところ、5°C以内であることがわかった。

3.2.3 触媒および原料物質

使用した触媒は日揮化学製のN112耐硫黄性ニッケル触媒であり、珪藻土を担体として円柱状に成形されている。二種類の触媒を使用した。便宜上A型・C型触媒と呼ぶ。両者の形状・大きさ等については大差がないが、C型はA型の改良型であって、活性水準が高い。

水素には市販のボンベ充填水素を用いた。本実験には試薬特級ベンゼンをそのまま使用した。予備実験として試薬1級ベンゼンを硫黄で処理してチオフェンを除き、水洗、乾燥および蒸溜を行なった精製ベンゼンと比較を行なったが、反応速度には差がなか

った。シクロヘキサンは試薬特級品をそのまま使用した。

3.2.4 分析方法

分析はベンゼンとシクロヘキサン系についてガスクロマトグラフで行なった。カラム充填材は *Silicone D.C. 550-Stearic acid* を使用した。キャリアガスは水素を用い、 140 ml/min の流速で流した。カラムの温度は 75°C である。1回の分析に必要な時間は約15分であった。

3.2.5 実験方法

触媒の活性化は温度 250°C 水素流量 $120[\text{l/hr} \cdot \text{gr-cat}]$ で3時間行なう。反応開始後約20分程度で定常状態に達するが、層内の平均触媒温度が所定の温度に $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内で一致するように油槽温度をサーミスター温度調節器を用いて調整する。その後約10分間の定常運転の後5分間の試料採取を行なう。分析は3回の測定値より平均した。触媒がベンゼン蒸気により被毒されるので、実験はベンゼン分圧の小さいものから大きいものへと進め⁹⁾、最後にはじめの実験と同一条件で再行し、実験中に触媒活性の減少がなかったことを確めた。

§ 3.3 見掛けの反応機構

3.3.1 副反応、逆反応および均一系反応

反応生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、シクロヘキサン以外の生成物は含まれていないことを確認した。また熱力学的計算によって化学平衡定数を求めたところ 250°C 以下では逆反応を無視できることが明らかになった。本実験は 250°C 以下

で行なったから逆反応の影響は考慮しなくてもよい。

さらに、触媒の希釈に使用したアルミニウム粒子や反応管内壁によっては水添反応が促進されないことおよび均一系反応速度が無視小であることも実験的に確かめた。

3.3.2 反応速度の算出法

微分反応速度は次式により簡単に算出できる。

$$r = L \Delta x_c / \Delta W \quad (3.3)$$

ただし、 L は反応層入口におけるベンゼンとシクロヘキサン混合液の流量〔gr-mole/hr〕、 Δx_c は混合液におけるシクロヘキサンのモル分率の変化、 ΔW (gr)は触媒量を表わす。したがって反応速度 r の単位は〔gr-mole/gr-cat.hr〕になる。初期反応速度 r_0 の場合は L はベンゼンのみの流量である。さらにこの場合には(3.3)式で算出される反応速度を近似的に $\Delta x_c \rightarrow 0$ の極限における値、すなわち初期反応速度とみなす関係上、分圧は触媒層入口における値をとり、入口と出口における値の平均値ではない。

3.3.3 触媒の活性化条件および安定性

触媒活性の大きさ、安定性はその活性化条件によって左右される。そこで一応水素流量および活性化時間を一定に保ち、温度のみを200, 230, 250°Cの3通りに変えて活性化した後反応速度を190°Cにおいて測定比較した。その結果をFig. 3.3に示す。この結果に基づき触媒の活性化はすべて、温度：250°C，水素流量：120ℓ/gr-cat.hr，所要時間：3hrの条件で行なった。

つぎに反応条件が変化したときの触媒活性の時間的な安定性に

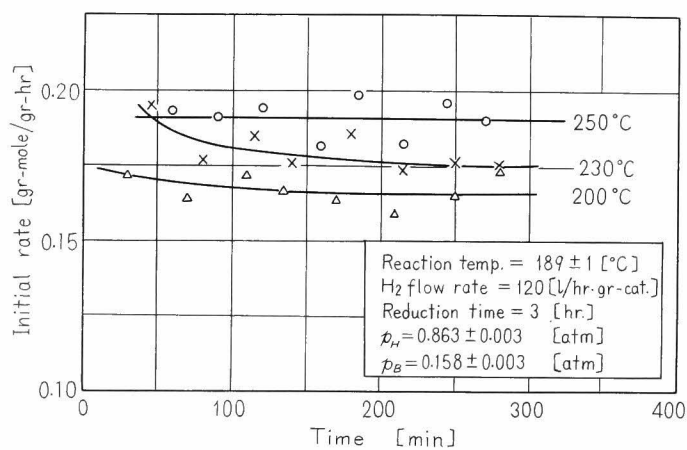


Fig. 3.3
触媒活性に対する還元温度の影響

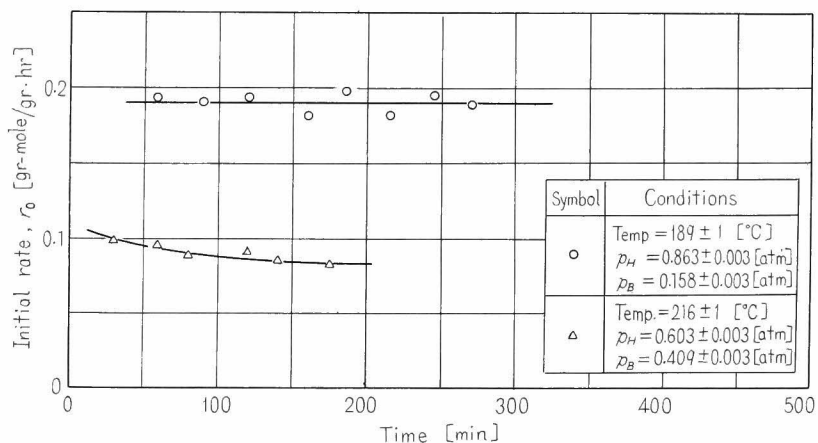


Fig. 3.4
触媒活性の時間的变化

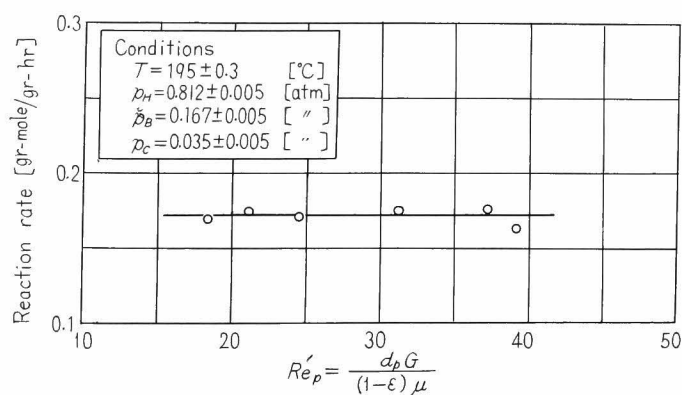


Fig. 3.5
総括反応速度に対する外部拡散の影響

ついて実験した。その結果を Fig.3.4 に示す。すでに Motard
らも指摘しているように、温度が高くなり、またベンゼンの分圧
が大きくなると触媒活性の減少は顕著になる。ゆえに実験にあた
ってはこれらの事に注意した。

3.3.4 外部拡散の影響

反応ガスの質量速度が小さい場合には触媒粒子表面の境界膜が抵抗
となりガス本体と触媒表面の反応ガスの分圧および温度が異な
ってくる。もつとも反応温度は触媒そのものの温度を直接測定し
たから 触媒表面の境界膜における温度勾配の問題は省略できる。

そこで反応温度、組成などは一定にしてガス流速のみを変えて
反応速度を測定した。Fig.3.5 に示すように、 Re_p を2倍以上に
変化させても外部の物質拡散の影響は現われていない。さらに
Bird ら¹¹⁾の方法によって計算した結果からも、境界膜における濃
度変化の大きさは2~3%であり 実験誤差の範囲内にはいる。

なお、実験は $Re_p = 30 \sim 35$ に相当する条件下で行なった。

3.3.5 実験結果および反応機構の検討

シクロヘキサンの分圧が無視できる初期反応速度ならびに原料
中にシクロヘキサンを加えた場合の反応速度を 140, 160, 180,
200, および 220°C の各温度において測定した。実験結果の一
部を Table 3.1 と Table 3.2 に示した。

反応機構の検討には主として初期反応速度 r_0 のデータを使用
するのが便利である。まず、反応速度と温度の関係を明らかにす
る目的で、Table 3.1 の中から (160°C および 220°C 以外の数値
は省略した)、各温度において分圧の等しいデータを選択して温
度に対して図示したのが Fig.3.6 である。

反応速度は温度上昇につれ単調に増加せず 180°C 付近で最

Table 3.1 実験結果 (初期反応速度)

| Run No | 触媒温度 (°C) | P_H (atm) | P_B (atm) | 反応速度 | | 誤差 (%) |
|--------|--------------|----------------|----------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------|
| | | | | (V_0)exp (gr-mole/gr·hr) | (V_0)cal (gr-mole/gr·hr) | |
| C 52 | 157.2 | 0.7494 | 0.2670 | 0.2182 | 0.2182 | 0.00 |
| C 53 | 161.5 | 0.6721 | 0.3424 | 0.2208 | 0.2310 | 4.62 |
| C 54 | 160.1 | 0.5776 | 0.4342 | 0.2235 | 0.2185 | -2.24 |
| C 55 | 160.5 | 0.5075 | 0.5043 | 0.1892 | 0.1955 | 3.33 |
| C 57 | 159.7 | 0.9256 | 0.1020 | 0.1176 | 0.1162 | -1.91 |
| C 71 | 159.1 | 0.9266 | 0.0997 | 0.1151 | 0.1138 | -1.13 |
| C 72 | 160.8 | 0.8766 | 0.1471 | 0.1472 | 0.1541 | -4.69 |
| C 73 | 160.8 | 0.7564 | 0.2607 | 0.2178 | 0.2167 | -0.51 |
| C 74 | 159.0 | 0.5617 | 0.4501 | 0.2122 | 0.2144 | 1.04 |
| C 75 | 158.3 | 0.5241 | 0.4877 | 0.2024 | 0.2023 | -0.05 |
| C 94 | 218.4 | 0.6516 | 0.3642 | 0.1182 | 0.1052 | -10.98 |
| C 95 | 218.1 | 0.5682 | 0.4436 | 0.0925 | 0.0869 | -6.03 |
| C 98 | 218.1 | 0.9214 | 0.1049 | 0.0994 | 0.0859 | -13.6 |
| C 99 | 217.6 | 0.5622 | 0.4490 | 0.0880 | 0.0836 | -5.00 |
| C 911 | 218.1 | 0.7145 | 0.3000 | 0.1256 | 0.1151 | -8.36 |
| C 912 | 217.6 | 0.6124 | 0.4008 | 0.1041 | 0.0965 | -7.34 |

大値をとりそれ以後は減少している。180°C付近では逆反応の影響は無視小で、この特性は Yang & Hougen⁽²⁾ も指摘しているように反応の律速段階が表面反応過程に存在することを示している。それゆえ以後の反応機構の解析にあたり表面反応律速の場合について考察する。さらに 従来の研究結果と比較検討を行なうために、以下の4案に基づいて分類を行なった。

1) 水素が分子状に吸着される場合と、原子状に解離して吸着

Table 3.2 実験結果 (原料にシクロヘキサンを含む)

| Run No. | 触媒温度 [°C] | $(P_H)_{av}$ [atm] | $(P_B)_{av}$ [atm] | 反応速度 | | 誤差 [%] |
|---------|--------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|
| | | | | $(r)_{exp}$ [gr-mole/gr.hr] | $(r)_{cal}$ [gr-mole/gr.hr] | |
| F 15 | 160.1 | 0.5440 | 0.2629 | 0.1601 | 0.1633 | 2.00 |
| F 16 | 160.0 | 0.4006 | 0.3479 | 0.1374 | 0.1268 | -7.71 |
| F 17 | 159.4 | 0.4623 | 0.1009 | 0.0633 | 0.0679 | 7.27 |
| F 22 | 160.1 | 0.8475 | 0.1219 | 0.1367 | 0.1342 | -1.83 |
| F 23 | 160.9 | 0.7840 | 0.1732 | 0.1701 | 0.1690 | -0.65 |
| F 25 | 160.1 | 0.5646 | 0.1596 | 0.1288 | 0.1208 | -6.21 |
| F 26 | 159.8 | 0.7188 | 0.1062 | 0.1083 | 0.1070 | -1.20 |
| | | | | | | |
| F 34 | 220.4 | 0.4286 | 0.2304 | 0.0248 | 0.0259 | 4.40 |
| F 35 | 218.9 | 0.5608 | 0.1759 | 0.0367 | 0.0418 | 13.89 |
| F 36 | 218.8 | 0.6234 | 0.1513 | 0.0425 | 0.0485 | 14.12 |
| F 37 | 218.7 | 0.6855 | 0.1259 | 0.0520 | 0.0517 | -0.06 |
| F 38 | 218.7 | 0.7443 | 0.1034 | 0.0527 | 0.0528 | 0.19 |
| F 44 | 219.9 | 0.6171 | 0.1464 | 0.0523 | 0.0450 | -13.96 |
| F 46 | 220.2 | 0.4310 | 0.2235 | 0.0290 | 0.0254 | -12.41 |

される場合が考えられる。前者を記号 I，後者を II で表わす。

(2) ベンゼン 1 分子に対し 1 分子の水素が反応する中間段階が律速過程である場合と 3 分子の水素が同時に反応する場合に分類できる。前者を記号 A，後者を B で略記する。

3) 水素ならびに炭化水素の吸着活性が同一種類であるか別種であるかによって、それぞれ記号 1 と 2 で表わす。

4) 反応は触媒上に吸着した水素と気相中のベンゼンとの間でおこる。この場合を記号 3 で表わす。

この 4 項目を組み合わせると、12 種類の異なった反応機構が考

Table 3.3 反応機構と反応速度式

| 反応機構 | 推定力項 | 吸着項 |
|--------|-----------------------------|--|
| I A 1 | $K_H K_B \cdot P_H P_B$ | $(1 + K_H P_H + K_B P_B + K_C P_C)^2$ |
| I A 2 | $K_H K_B \cdot P_H P_B$ | $(1 + K_H P_H)(1 + K_B P_B + K_C P_C)$ |
| I A 3 | $K_H \cdot P_H P_B$ | $1 + K_H P_H$ |
| I B 1 | $K_H^3 K_B \cdot P_H^3 P_B$ | $(1 + K_H P_H + K_B P_B + K_C P_C)^4$ |
| I B 2 | $K_H^3 K_B \cdot P_H^3 P_B$ | $(1 + K_H P_H)^3 (1 + K_B P_B + K_C P_C)$ |
| I B 3 | $K_H^3 \cdot P_H^3 P_B$ | $(1 + K_H P_H)^3$ |
| II A 1 | $K_H K_B P_H P_B$ | $(1 + \sqrt{K_H P_H} + K_B P_B + K_C P_C)^3$ |
| II A 2 | $K_H K_B P_H P_B$ | $(1 + \sqrt{K_H P_H})^2 (1 + K_B P_B + K_C P_C)$ |
| II A 3 | $K_H P_H P_B$ | $(1 + \sqrt{K_H P_H})^2$ |
| II B 1 | $K_H^3 K_B \cdot P_H^3 P_B$ | $(1 + \sqrt{K_H P_H} + K_B P_B + K_C P_C)^7$ |
| II B 2 | $K_H^3 K_B \cdot P_H^3 P_B$ | $(1 + \sqrt{K_H P_H})^6 (1 + K_B P_B + K_C P_C)$ |
| II B 3 | $K_H^3 \cdot P_H^3 P_B$ | $(1 + \sqrt{K_H P_H})^6$ |

えられ それぞれに対応する反応速度式が得られる。Table 3.3 にそれらを一括して表示した。たとえば I A 1 機構は触媒表面上の活性炭はすべて同種類であり、そこに分子状に吸着されたベンゼンおよび水素分子が反応してシクロヘキサディエンになる中間過程が律速段階になっていることを示している。

以下、主に A 型触媒の 160°C におけるデータを使って、おのこの反応機構について検討してみよう。すなわち Table 3.3 に示した反応速度式を変形し 適当に変数を選んで簡単な関数関係に直しておき、それを図示したときの特性が実測データと一致するか否かを検討する方法をとった。次に 12 種類の反応速度式を三つのグループに分類して順次説明していく。

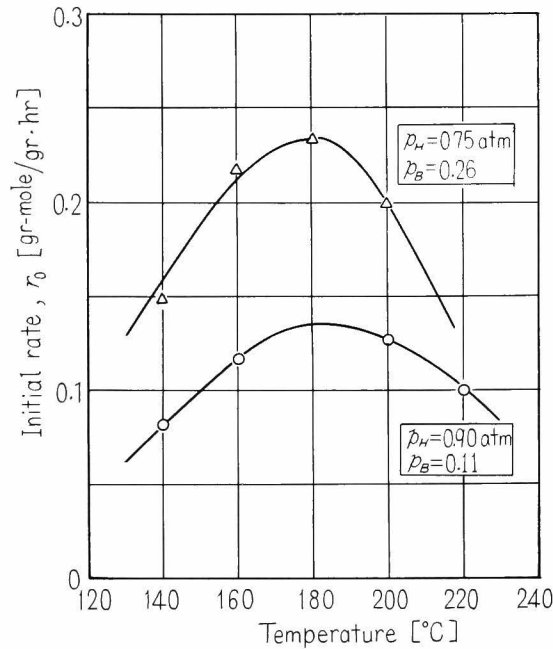


Fig. 3.6

初期反応速度に対する温度の影響

[1] オ 1 グループ (直線関係が成立するグループ)

I A 1 機構の速度式は Table 3.3 から次式で与えられる。

$$r = \frac{k K_H K_B P_H P_B}{(1 + K_H P_H + K_B P_B + K_C P_C)^2} \quad (3.4)$$

初期反応速度 r_0 について考えるから $P_C \cong 0$ であり、さらに実験では、 $P_H + P_B \cong 1$ [atm] の関係が成立している。ゆえに (3.4) 式は次のごとく変形できる。

$$\left(\frac{P_H P_B}{r_0} \right)^{1/2} = \frac{1 + K_H}{(k K_H K_B)^{1/2}} + \frac{K_B - K_H}{(k K_H K_B)^{1/2}} P_B \quad (3.5)$$

したがって同一反応温度のデータに対して $(P_H P_B / r_0)^{1/2}$ v.s. P_B の実験を行なえば直線関係が得られるはずである。しかるに

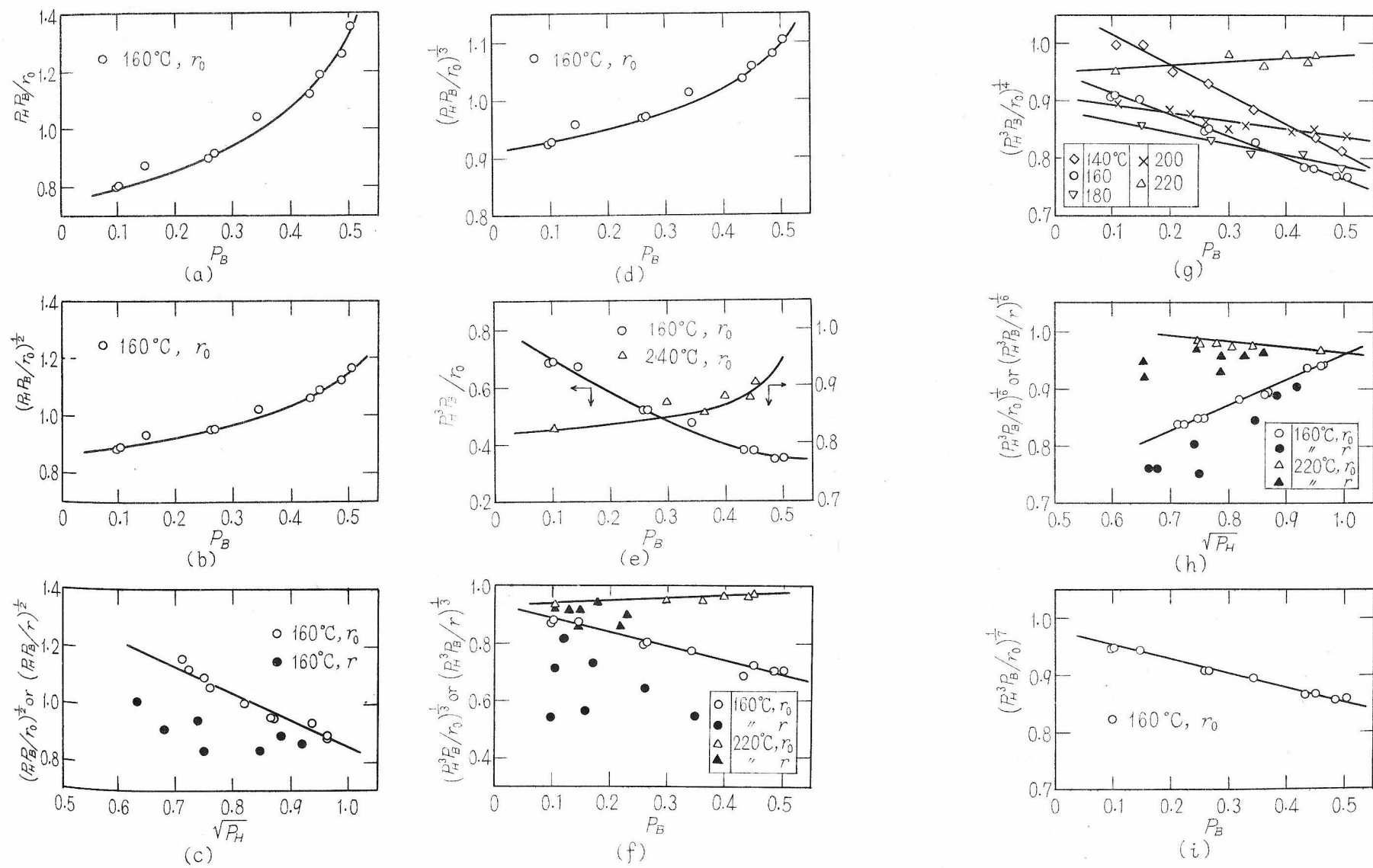


Fig. 3.7

反応機構の検討

Fig. 3.7-(b) に示すように 160°C の実験結果については上記の直線関係が成立しない。ゆえに I A 1 機構に従って反応速度のデータを相関することが困難である。

以上のように 適当な変数を送れば直線関係に還元できる反応速度式のグループをオイグループと呼ぶことにする。Table 3.4 のグループ 1 の欄にこのグループに属する反応機構を一括して表示し、主に A 型触媒の 160°C のデータを使用して反応速度式の妥当性を検討した結果を示した。たとえば、Canjar らの提案した II B 3 機構では、横軸として $\sqrt{P_H}$ を 縦軸に $(P_H^3 P_B / r_0)^{1/6}$ あるいは $(P_H^3 P_B / r)^{1/6}$ を送れば右上りの直線関係が成立すべきである。しかるに Fig. 3.7-(h) に示すごとく r_0 については 160°C の

Table 3.4 反応機構の検討

| グループ | 反 応 機 構 | X 軸 | Y 軸 | 勾 配 | 参 照 図 番 号 | 判 定 |
|------|---------|--------------|---------------------------|------|-----------|-----|
| 1 | I A 1 | P_B | $(P_H P_B / r_0)^{1/2}$ | +02- | 37-(b) | 否 |
| | I A 3 | P_B | $P_H P_B / r_0$ | - | (a) | " |
| | I B 1 | P_B | $(P_H^3 P_B / r_0)^{1/4}$ | +02- | (g) | 正 |
| | I B 3 | P_B | $(P_H^3 P_B / r_0)^{1/3}$ | - | (f) | 否 |
| | II A 3 | $\sqrt{P_H}$ | $(P_H P_B / r_0)^{1/2}$ | + | (c) | " |
| | II B 3 | $\sqrt{P_H}$ | $(P_H^3 P_B / r_0)^{1/6}$ | + | (h) | " |
| 2 | I A 2 | P_B | $P_H P_B / r_0$ | — | (a) | " |
| | II A 1 | P_B | $(P_H P_B / r_0)^{1/3}$ | — | (d) | " |
| | II A 2 | P_B | $P_H P_B / r_0$ | — | (a) | " |
| | II B 1 | P_B | $(P_H^3 P_B / r_0)^{1/7}$ | — | (i) | " |
| 3 | I B 2 | P_B | $P_H^3 P_B / r_0$ | — | (e) | " |
| | II B 2 | P_B | $P_H^3 P_B / r_0$ | — | (e) | " |

データからは右上りの直線が得られるが、 220°C では右下りの直線となる。さらにシクロヘキサンが原料に加わった場合の反応速度 r は r_0 の突とは別の直線関係が成立している。このようにⅡB3機構による相関が困難であることが理解できる。

一方ⅠB1機構の場合はFig.3.7-(g)に示すごとく 160°C だけでなく、他の温度においてもすべて直線関係が成立することから、この反応機構によってデータを整理できる可能性を示している。

結局 オ1グループに属する6種類の反応機構の中で可能性があるのはⅠB1機構だけであり、他の反応機構はすべて失格ということになる。

〔2〕オ2グループ(上に凸な曲線になるグループ)ⅡA1機構の速度式を適当に変形し、 $P_B \equiv X$ 、 $(P_H P_B / r_0)^{1/3} \equiv Y$ とおき適当に常数を a, b, c で表わすと、

$$Y = a(1 + b\sqrt{1-X} + cX) \quad (3.6)$$

(3.6)式を2回微分すると、

$$d^2Y/dX^2 = (-\frac{1}{4})ab(1-X)^{-\frac{3}{2}} \quad (3.7)$$

を得る。しかるに a, b, c は正の常数でもあるから、常に $d^2Y/dX^2 < 0$ の関係が成立して、(3.6)式で表わされる曲線は常に上に凸な曲線となるべきである。しかるにFig.3.7-(d)に示すように実験データは上に凹な曲線となっている。このグループに属する機構もTable 3.4に一括してあるが、いずれも可能性がない。

(3) オ3グループ

上記二つのいずれにも属さないのがⅠB2とⅡB2機構である。Table 3.4に示すようにX軸に P_B をY軸に $P_H^2 P_B / r_0$ をとった変形速度式の特性を検討した結果、 160°C の実験データはまとめうる可能性があるが、 220°C のデータの相関は不可能という結

論に達した。

以上 12 種類の反応速度式について検討した結果 I B 1 機構を除いて 他はすべて相関の可能性がなくなったことになる。さらに、160°C 以外の全データについても同様な考察を行なったが上記の結論に反した事実はなかった。

§ 3.4 A 型触媒に対する反応速度式

3.4.1 初期反応速度式

I B 1 機構の妥当性を確認するためには速度定数ならびに吸着平衡定数の値を求めて、それぞれの値が妥当であることを立証しなければならない。まず初期反応速度 r_0 のデータから、 k , K_H および K_B の値を算出する。

Table 3.3 の I B 1 機構による初期反応速度式は

$$r_0 = \frac{k \cdot K_H^3 K_B P_H^3 P_B}{(1 + K_H P_H + K_B P_B)^4} \quad (3.8)$$

これを変形すると、

$$R_0 = A + B P_H + C P_B \quad (3.9)$$

ただし、 $R_0 = (P_H^3 P_B / r_0)^{1/4}$, $A = 1/(k K_H^3 K_B)^{1/4}$, $B = K_H/(k K_H^3 K_B)^{1/4}$, $C = K_B/(k K_H^3 K_B)^{1/4}$ の関係がある。最小二乗法により (3.9) 式の A, B, C の値を求めれば、 k, K_H および K_B の値が容易に計算できる。各温度におけるそれらの数値を $1/T$ [$1/^\circ K$] に対して連続すれば Fig. 3.8 を得る。図の直線から次式が決定できる。

$$\ln k = -\frac{13,300}{RT} + \frac{335}{R} \quad (3.10)$$

$$\ln K_H = \frac{15,500}{RT} - \frac{31.9}{R} \quad (3.11)$$

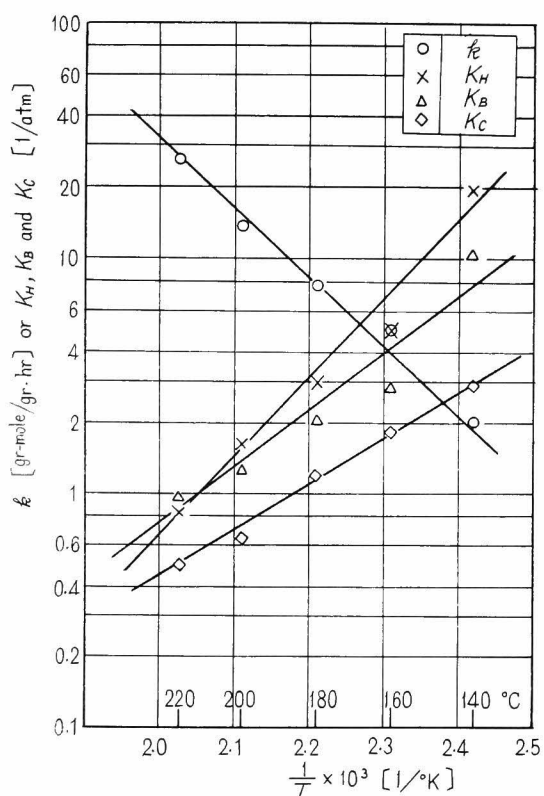


Fig.3.8

A型触媒の速度定数および吸着平衡定数のアレニウス線図

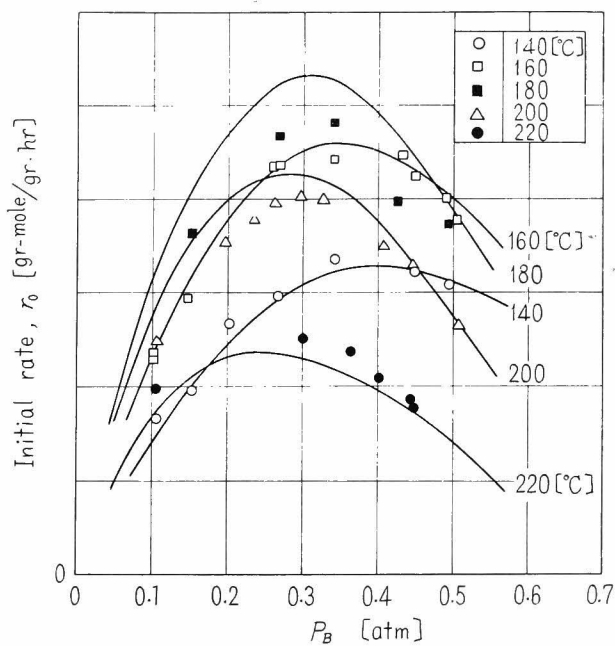


Fig.3.9

A型触媒に対する初期反応速度の実験値と計算値の比較

$$\ln K_B = \frac{11,200}{RT} - \frac{23.1}{R} \quad (3.12)$$

すなわち A 型融媒の見掛けの活性化エネルギーは、 $-13,300$ [cal/gr-mole], 水素の吸着熱 $15,500$ およびベンゼンの吸着熱 $11,200$ [cal/gr-mole] である。これらの数値は従来発表された値と大差がなく妥当な値だと考えられる。

k K_H および K_B の値を上式によって求め、これを (3.8) 式に代入して得た r_0 と実測値を比較した。結果は Table 3.7 に示してある。平均の誤差は $\pm 6\%$ であった。ゆえに (3.8), (3.10), (3.11), (3.12) の諸式によって初期反応速度 r_0 は精度よく表現できることが立証されたわけである。Fig. 3.9 に r_0 の実験値と計算値の比較が示されている。

3.4.2 K_c の算出方法

初期反応速度 r_0 については IBI 機構の妥当性が立証できたが、シクロヘキサンが加わった場合にも正しいか否かが問題になる。(3.2) 式がこの機構に相当する一般的な速度式で、これを変形すると、

$$(k K_H^3 K_B)^{1/4} (P_H^3 P_B / r)^{1/4} - (1 + K_H P_H + K_B P_B) = K_c P_c \quad (3.13)$$

上式の左辺を A とおくと

$$A = K_c P_c \quad (3.14)$$

となる。 k K_H および K_B の値はそれぞれ (3.10) (3.11), (3.12) 式から温度の関数として計算できる。ゆえに A は反応速度 r , 分圧 P_H , P_B ならびに反応温度の関数であって、実験データから計算できる値である。したがって、反応温度を一定にし シクロヘキサンの分圧 P_c を種々変化させた一連の実験を行ない 実験データから A の値を算出し Fig. 3.10 に示すように P_c に対してプロ

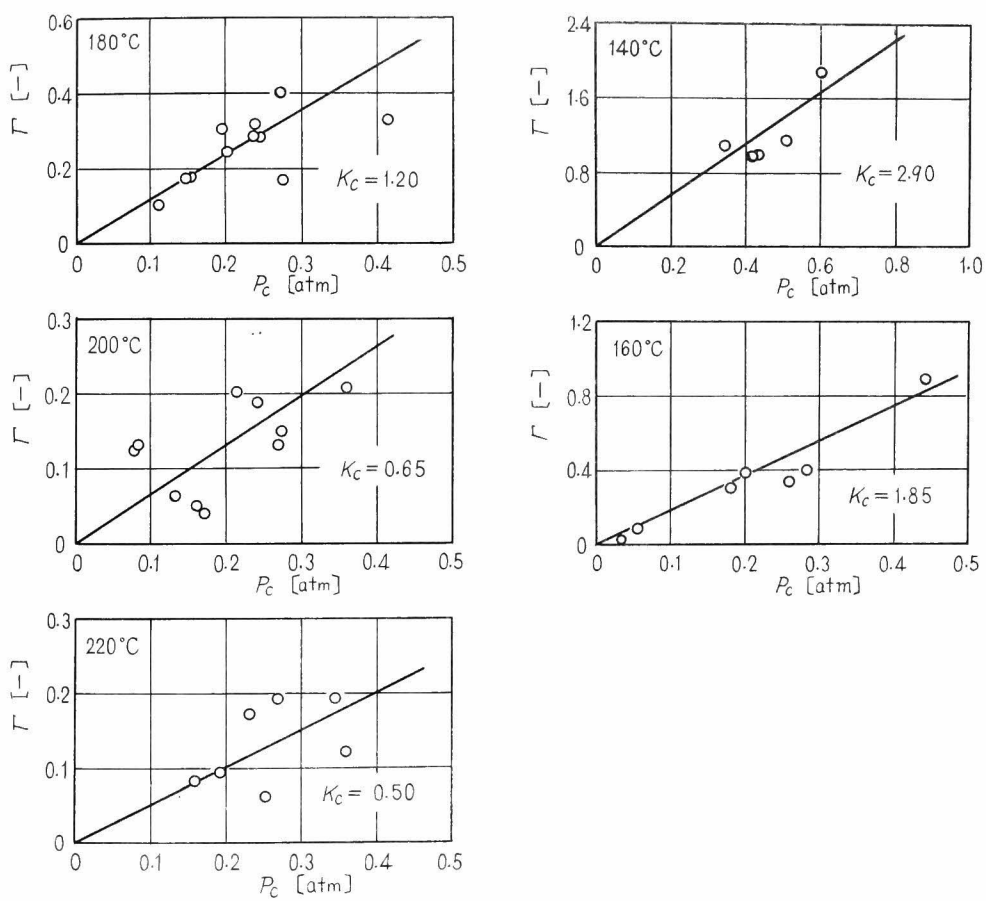


Fig.3.10 K_c の決定

ットする、それらの点と原点を通る直線を引くと、その勾配から各温度における K_c の値が求まる。それらの値を Fig. 8 に点綴して次式を得た。

$$\ln K_c = \frac{8900}{RT} - \frac{19.4}{R} \quad (3.15)$$

以上、A型触媒によるベンゼンの水素反応の一般的な反応速度式として(3.2)式が妥当であることが明らかになった。また速度定数ならびに各物質に対する吸着平衡定数を温度の関数として与える式も決定できた。(2)式の平均誤差は±7.4%であった。

§ 3.5 C型触媒に対する反応速度式

3.5.1 実験装置と方法

便宜上C型と呼ぶ触媒はA型同様に日揮化学製のニッケル-珪藻土触媒であるが、成型その他に若干改良された製品であるので活性試験を行なった。

実験装置はA型触媒のときに使用したものと大差ないが、ベンゼンの送入には定量性のプランジヤーポンプを使用し、さらに反応器を出る過剰の水素は、一度水封式のガスホルダーにもどし、ダイヤフラム式のコンプレッサーで循環再使用した。これらの改良個所の詳細はオ4章の実験装置の項を参照されたい。

実験方法、および実験に使用したベンゼン、水素はA型の場合と同じである。

3.5.2 実験条件および実験結果

C型触媒については、初期反応速度だけを測定した。実験条件の概要は下記のごとくである。

反応温度 : 120, 140, 160, 200, 220 および 250 [°C]

ベンゼンの分圧 : $P_B = 0.02 \sim 0.11 \text{ (atm)}$

質量速度 : $G = 350 \sim 820 \text{ (kg/m}^2 \text{ hr)}$

レイノルズ数 : $Re_p = 22 \sim 52 \text{ (-)}$

実験結果の一部を Table 3.5 に示した。

Table 3.5 160°C および 220°C の実験結果 (C型触媒)

| Run No. | 触媒 温度($^\circ\text{C}$) | P_H (atm) | P_B (atm) | R_0 (gr-mole/gr hr) |
|---------|------------------------------|----------------|----------------|--------------------------|
| 160-11 | 159.7 | 1.1709 | 0.0567 | 0.1035 |
| -12 | 161.3 | 1.0536 | 0.0520 | 0.0839 |
| -14 | 159.0 | 1.3768 | 0.0377 | 0.0592 |
| -21 | 160.0 | 1.0521 | 0.0214 | 0.0486 |
| -22 | 161.7 | 1.1417 | 0.0337 | 0.0613 |
| -23 | 161.9 | 1.0702 | 0.0549 | 0.1049 |
| -24 | 161.8 | 1.0094 | 0.0750 | 0.1211 |
| -25 | 161.1 | 1.0921 | 0.1018 | 0.1300 |
| 220-11 | 219.1 | 1.2293 | 0.0229 | 0.0519 |
| 12 | 220.1 | 1.1175 | 0.0341 | 0.0740 |
| -21 | 220.0 | 1.2211 | 0.0234 | 0.0432 |
| -22 | 219.8 | 1.2070 | 0.0349 | 0.0520 |
| -23 | 220.6 | 1.1229 | 0.0557 | 0.0710 |
| -24 | 221.4 | 1.0431 | 0.0790 | 0.0803 |
| -25 | 220.6 | 1.0219 | 0.1081 | 0.0999 |
| -26 | 220.5 | 1.2250 | 0.0234 | 0.0305 |

3.5.3 反応速度式

さきに A 型触媒について反応速度を測定し、その結果を Hougen の方法で解析して (3.2) の速度式が妥当であることを明らかに

した。さらに速度定数 k ならびに吸着平衡定数 K_H, K_B, K_C の温度依存性を決定した。

C型触媒についても(3.2)式が適用でき、さらに吸着平衡定数 K_H, K_B および K_C はA型触媒に対する値がそのまま使用可能であり、両触媒の活性の差は速度定数 k のみに依存すると仮定すると 初期反応速度 r_0 は

$$r_0 = k \quad \text{と} \quad (3.16)$$

$$\text{ただし} \quad k = \frac{K_H^3 K_B P_H^3 P_B}{(1 + K_H P_H + K_B P_B)^4} \quad (3.17)$$

と書ける。

K_H, K_B の値はそれぞれ(3.11), (3.12)式から温度の関数として計算できる。ゆえに k は分圧 P_H, P_B ならびに反応温度の関数であって、実験データから計算できる。したがって反応温度を一定にして 初期反応速度 r_0 を測定し、実験データから算出した k の値に対してプロットする。それらの点と原点を通る直線を引くと、その勾配から各温度に対する速度定数 k の値が求まる。Fig.3.11に各温度の r_0 の k のプロットを示してある。それら k の値を $1/T$ 〔°K〕に対してプロットするとFig.3.12を得る。A型触媒に比較して C型触媒の活性水準は高い。この直線から速度定数 k と温度の関係は次式で表わされる。

$$\ln k = - \frac{12,100}{RT} + \frac{32.3}{R} \quad (3.18)$$

なおC型触媒に対する各物質の吸着平衡定数 K_H, K_B および K_C の値はA型触媒に対する式すなわち(3.11)(3.12)ならびに(3.15)式がそのまま使用可能である。

3.5.4 反応速度線図

上に得た反応速度式は実際の反応装置設計の基礎データとして

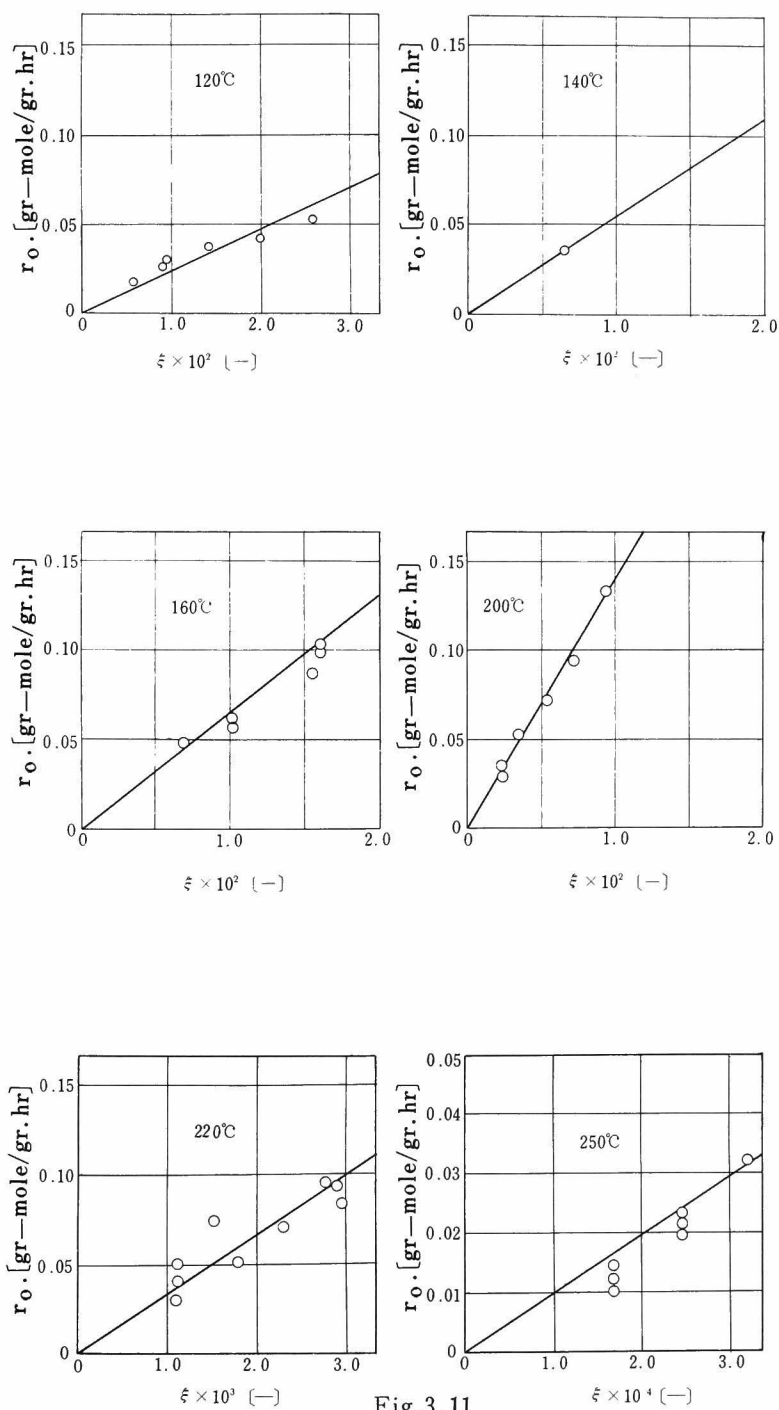


Fig.3.11
C型触媒の速度定数の決定

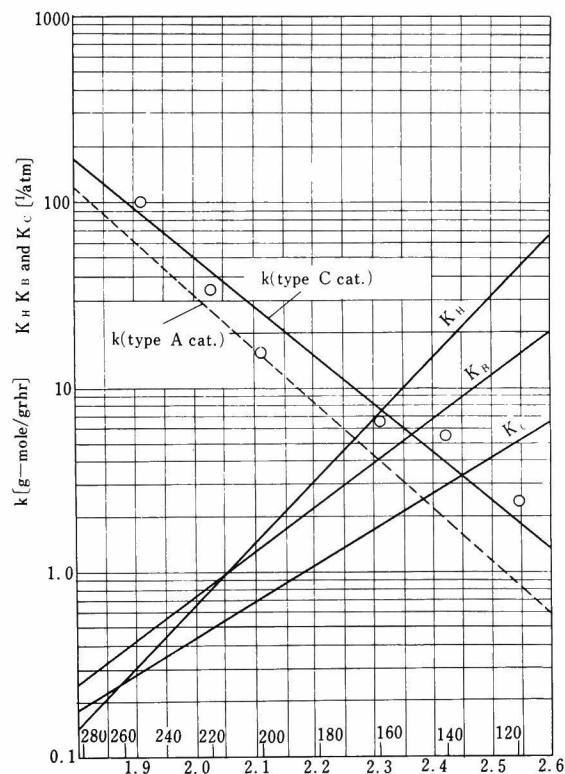


Fig. 3.12

C型触媒に対する速度定数と吸着平衡定数のアレニウス線図

活用できるが 線図にしておくのが實際上便利である。ベンゼン 1 モルに対する水素のモル比 m を設定すれば シクロヘキサンへの反応率 η を助変数にして反応速度 r を温度の関数として図示できる。Fig. 3.13 に $m = 20, 30$ および 60 の場合の C 型触媒に対する速度線図を示した。反応速度はモル比 m に無関係に 190°C 付近で最大値をとり、その前後においては急激に減少する形を示している。モル比が増加すると反応速度は減少している。

3.5.5 近似反応速度式

反応装置設計に電子計算機を使用する場合には、反応速度は線

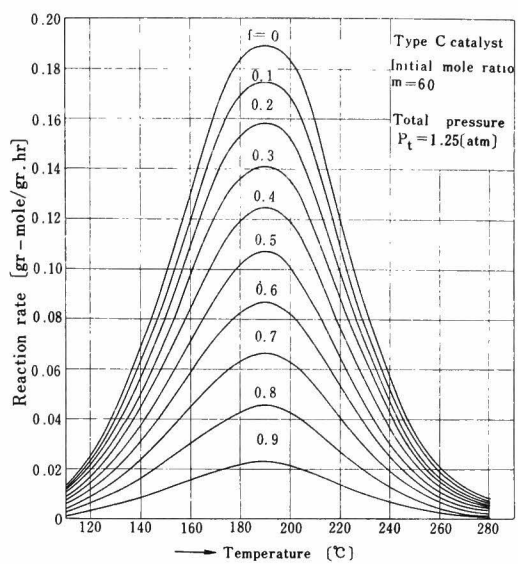


Fig.3.13-A

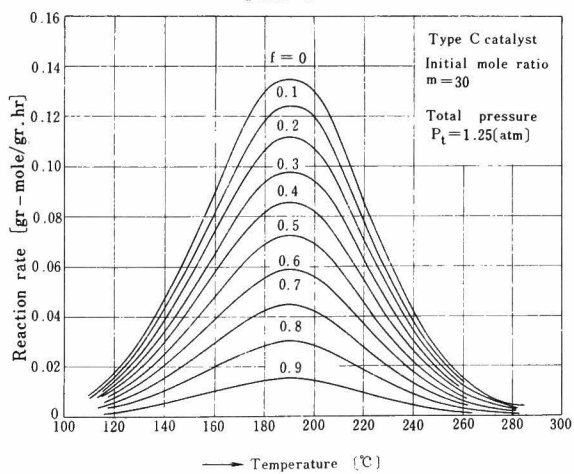


Fig.3.-13-B

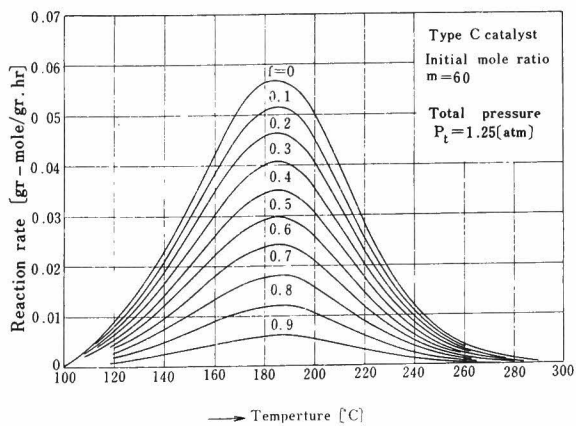


Fig.3.13-C

C型ニッケル触媒によるベンゼンの水添反応速度

図の形よりも数式の形で与えられる方が都合がよい。しかし(3.2)式で表わされている速度式は複雑であり、このままの形で用いることは不便である。そこで(3.2)式の近似化を試みた。後述するように、第5章で行なった実験の操作条件はすべて水素大過剰($m = 20 \sim 60$)の状態であり、このような場合の反応速度は一次反応に類似な(3.19)式の如く簡単化が可能であった。この近似式の精度はかなり良好で、誤差は5%以内程度である。

$$r = \frac{A'e^{D'/T}}{(1+B'e^{C'/T})^4} (1-f) \quad (3.19)$$

$m = 30$, 全圧 $P_t = 1.25$ [atm] の場合 (Fig. 3 13-Bに相当) の(3.19)の係数の値は次の如くである。

$$A' = 1.05 \times 10^{-20}$$

$$B' = 1.19 \times 10^{-7}$$

$$C' = 7.87 \times 10^3$$

$$D' = 2.289 \times 10^4$$

§ 3.6 結 言

ベンゼンの気相水素添加によるシクロヘキサン合成反応の反応速度を微分型反応器により測定した。実験値を速度論的に検討した結果、次の反応速度式を得た。

$$r = \frac{k \cdot K_H^3 K_B P_H^3 P_B}{(1 + K_H P_H + K_B P_B + K_C P_C)^4}$$

A 型触媒に対する速度定数は

$$\ln k = - \frac{13,300}{RT} + \frac{33.5}{R}$$

C 型触媒

$$\ln k = -\frac{12,100}{RT} + \frac{32.3}{R}$$

吸着平衡定数は A および C 型触媒とも次式で表わせる。

$$\ln K_H = \frac{15,500}{RT} - \frac{31.9}{R}$$

$$\ln K_B = \frac{11,200}{RT} - \frac{23.7}{R}$$

$$\ln K_C = \frac{8,900}{RT} - \frac{19.4}{R}$$

〔附 記〕 本章の内容は文献 (13) において既発表のものである。

第3章使用記号

$$A = 1/(k \cdot K_H^3 K_B)^{1/4}$$

$$a = 1/(k \cdot K_H K_B)^{1/3}$$

$$B = K_H/(k \cdot K_H^3 K_B)^{1/4}$$

$$b = (K_H)^{1/2}$$

$$C = K_B/(k \cdot K_H^3 K_B)^{1/4}$$

$$c = K_B$$

$$d_p : \text{触媒粒子径} \quad (mm), (m)$$

$$f : \text{限定成分の反応率} \quad [-]$$

$$G : \text{空管基準の質量速度} \quad (kg/m^2 \cdot hr.)$$

$$K : \text{吸着平衡定数} \quad (1/atm)$$

$$k : \text{速度定数} \quad (gr\text{-mole}/gr \cdot hr)$$

$$L : \text{ベンゼン・シクロヘキサン混合物のモル流量} \quad (gr\text{-mole}/hr)$$

$$m : \text{反応層入口におけるベンゼンに対する水素のモル比} \quad [-]$$

$$P_t : \text{全圧} \quad (atm)$$

$$p : \text{分圧} \quad (atm)$$

$$R : \text{ガス定数} \quad 1.987 \quad (cal/gr\text{-mole} \cdot ^\circ K)$$

| | | |
|---------------|---|---------------------------------------|
| R_{ep} | $= \alpha_p G / \eta$ | $[-]$ |
| R_{ep}' | $= \alpha_p G / (1 - \varepsilon) \eta$ | $[-]$ |
| R_0 | $= (P_H^3 P_B / r_0)^{1/4}$ | |
| r | : 反応速度 | $[gr\text{-mole}/gr\cdot hr]$ |
| r_0 | : 初期反応速度 | $[gr\text{-mole}/gr\cdot hr]$ |
| T | : 温度 | $[^{\circ}C] \text{ or } [^{\circ}K]$ |
| ΔW | : 微分反応器内の触媒質量 | $[gr]$ |
| X | : 横軸 | |
| X_C | : ベンゼン・シクロヘキサン混合液中のシクロヘキサンのモル分率 | $[-]$ |
| ΔX_C | : 微分反応器内でのシクロヘキサンの反応率 | $[-]$ |
| Y | : 縦軸 | |
| P | $= (k \cdot K_H^3 K_B)^{1/4} (P_H^3 P_B / r)^{1/4} - (1 + K_H P_H + K_B P_B)$ | |
| ε | : 触媒層の空隙率 | $[-]$ |
| η | : 粘度 | $[kg/m\cdot hr]$ |

下 付

| | |
|---|-----------|
| B | : ベンゼン |
| C | : シクロヘキサン |
| H | : 水素 |

第3章引用文献

- 1) Haines, H. W. : Ind. Eng. Chem., 54, NO. 7, 23 (1962)
- 2) Motard, R. L., Burke, R. F., Canjar, L. N., and Beckmann, R. B. : J. appl. Chem., 7, 1 (1957)
- 3) Herbo, Cl., Hauchard, V. : Bull. Soc. Chim. Belg., 52, 135 (1943)
- 4) Herbo, Cl., Hou, S. : Ibid., 54, 203 (1945)

- 5) Balandin, A. : Acta Physicochimica, U.S.S.R.,
22, 81, 101, 338 (1947)
- 6) Canjar, L. N. and Manning, F.S. : J. appl Chem.,
12, 73 (1962)
- 7) Selwood, P.W. : J. Amer. Chem. So., 79, 4637 (1957)
- 8) Hougen, O A and Watson, K.M. : "Chemical
Process Principles, part III", John Wiley
and Sons, Inc. N. Y. (1947)
- 9) 斯波 雨宮 : 化学工学, 23, 360 (1959)
- 10) Hall, R. E. and Smith, J. M. : Chem. Eng.
Progr., 45, 459 (1949)
- 11) Bird, R. B., Stewart, W E and Lightfoot, E.N. :
"Transport Phenomena," John Wiley
and Sons, Inc. N. Y., (1960)
- 12) Yang, K H. and Hougen, O. A : Chem Eng. Progr.,
46, 146 (1950)
- 13) 永田, 橋本, 谷山, 西田, 岩根 : 化学工学, 27, 558 (1963)

第4章 ベンゼンの水素添加反応装置内の 温度分布と濃度分布

§ 4.1 結 言

充填層触媒反応装置の設計法については、多くの研究が発表されている。しかしながら、それらの理論に対する実験的検討を加えた研究は少ない。

前田・川添¹⁾は NH_3 の空気酸化反応を取り上げて 中心軸上の温度分布と平均反応率を測定している。その他 Wilsonら²⁾, Paszthoryら³⁾などの研究はあるが、反応時の温度分布の詳細、反応率、反応速度ならびに伝熱特性のデータがそろっている系統的な研究としては Smith 一派^{4,5,6)} による SO_2 の酸化反応に関する一連の報文があるに過ぎない。

そこで、本章では、オ3章に引き続き、ベンゼンの水素反応を取上げて、内径 50 mm 長さ約 600 [mm] の積分反応管内の温度分布ならびに濃度分布を詳細に測定した。

§ 4.2 実験装置および実験方法

4.2.1 フローダイアグラム

実験装置の概要を Fig. 4.1 に示す。水素はポンベ (1) からいったん水封式のカスホルダー (2) に送入される。つぎに油類の混入しないダイヤフラム式コンプレッサー (3) によって、脱酸素炉 (4) を通り、さらに脱酸素炉の前後にあるシリカゲル吸着塔 (5) で、水分を完全に除去されて後 蒸発管 (7) に入る。一方ベンゼンも定量性のプランジヤー式ポンプ (8) で蒸発管に送入され、気化されると同時に水素と混合 加熱されて、予熱コイル (9) で所定の

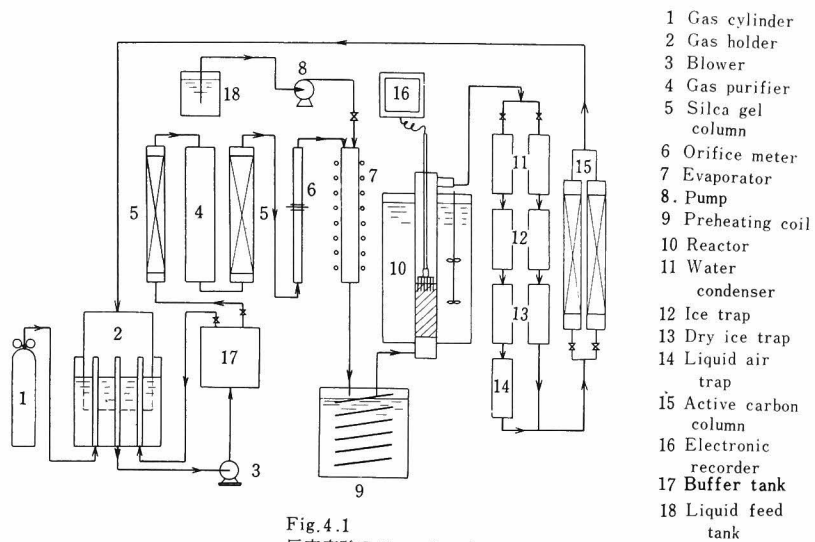


Fig. 4.1
反応実験のフローシート

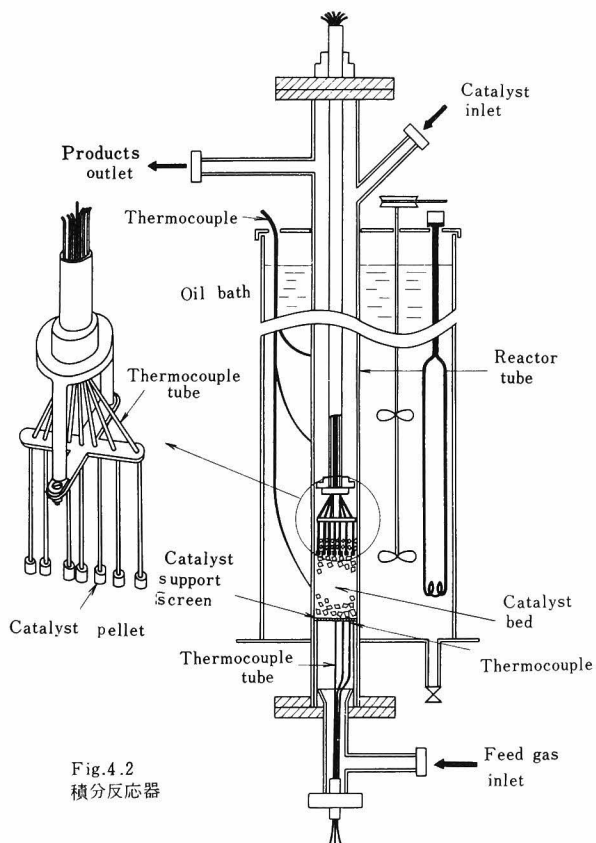


Fig. 4.2
積分反応器

温度に調節された後 反応器 (10) の下部に入り反応する。

反応生成ガスは冷却器 (11) およびトラップ (12), (13) でベンゼン、シクロヘキサン混合物が分離される。冷却・分離系は 並列になっており、それぞれ定常状態に達するまでの反応物捕集用と、試料の採取用とに分かれている。後者には氷 ドライアイストラップに続いて、さらに液体空気トラップを追加し、液体反応物の捕集に完全をきした。

過剰の水素は活性炭を充填した吸着塔で、残存するベンゼン・シクロヘキサンを除去してから ガスホルダーに循環して再使用した。

4.2.2 積分反応管

Fig. 4.2 に反応管の詳細を示した。主要部は直径 5.0 (cm)、長さ 60 (cm) のステンレス製管であり管に付属したオイルバス中に浸けられている。触媒はステンレス製金網の上に充填される。触媒層の温度分布は 7 本の熱電対によって測定され、電子管式の 12 点記録計上に示される。これは上下に移動可能に設計されているから、任意の触媒層位置の温度分布が測定できる。反応温度は先の微分反応器の場合と同様に触媒に小孔をあけ、そこに熱電対を埋め込み、触媒そのものの温度を直接測定した。

熱電対は 0.2 mm 中のクロメル・アルメル線で、エタナール・ライニングを施し、絶縁をしたものを 2 mm 中のステンレス製保護管に入れ、さらにこれらの 7 本の保護管を一括して 14 mm 中のステンレス・パイプに入れてある。また 熱電対線と保護管ならびに各保護管の間隙にはアラルダイトを充填し、流体の漏洩を防止した。また 装置入口において、反応ガスの温度ならびに速度分布を均一にするために 触媒支持スクリーンの下にステンレス鋼を取付けた。入口温度はスクリーンにほとんど接する位置においた 3 本の熱電対で測定した。

冷却分離して得た液状混合物をガスクロマトグラフで分析した。分析条件は反応速度測定の時と同じである。分析結果からベンゼンの反応率を計算する。濃度の測定は温度分布と異なり、半径方向の各点について行なったのではなく、断面における平均値である。

4.2.3 触媒および原料物質

使用した触媒はC型触媒（日揮化学製のニッケル・珪藻土触媒）である。これは $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の円柱状に成形されている。内径 50 mm φの積分反応管にこの触媒粒子を充填した場合の見掛け密度 $\rho_B = 1200\text{ [kg/m}^3\text{]}$ 、空隙率 $\varepsilon = 0.325$ [-]であった。

水素およびベンゼンは反応速度測定の場合と全く同じものを使用した。

4.2.4 実験方法

先ず触媒支持鋼を固定して触媒を充填するが 充填高さは温度測定位置より常に $2 \sim 3\text{ cm}$ 高くなるようにする。したがって半径方向の温度分布の測定位置と 平均反応率の測定位置とは一致しないわけである。しかし、温度と反応率の実測位置を同じ充填高さにするには、技術的にも困難であり、また反応ガスの流れの様子が急激に変化したり 触媒層先端から管壁への輻射による熱損失などのいわゆる端効果の影響を受けるから好ましくない。また Hall & Smith⁽⁴⁾のように温度測定位置より上には不活性の粒子を充填する方法が考えられる。これは両測定位置が一致する利点はあるが、熱電対先端を境界にして、伝熱的な不連続が生じるだろう。

熱電対の半径方向位置は 実験終了後に反応管の下部から挿入して 熱電対先端の触媒の形をやわらかい寒天の表面に刻印する

ことによって測定した。寒天の容器の外径は反応管内径に一致した肉薄の管である。

触媒の活性化は温度 250°C 、空間速度 2000[1/h] で水素を3時間流す。これは微分反応管のときと同じ条件である。積分反応管における実験では、常に反応管壁温度は 100°C に、また触媒層入口温度は 125°C に保持した。先ず所定の水素流量とモル比に反応条件を設定して、1時間馴らし運転を行なう。この操作は微分反応管の場合にも行なったが、この間に触媒の活性水準が安定する。次に本実験に入る。

反応開始後15分程度で定常状態に達する。その後10分間程度定常運転をしてから、2～5分間の試料採取を行なう。このようにして一回の実験終了後、ベンゼンを止め、水素を多量循環して触媒の活性水準が低下させないようにして次の実験を開始する。最後にはじめの実験と同一条件で再行し、触媒活性が減少していないことを確認する。

実験中に水素流量が減少し、ベンゼンの濃度が高いガスが触媒層に入ると急激な温度上昇が起り、副反応が進行するため触媒の被毒現象が生じる。そこで、水素の流量はニードルバルブで微調節するとともに、ベンゼンの流し始めには所定値よりも過剰の水素を流す。さらにベンゼンの流れを停止した後も水素の方は急に止めずに十分ベンゼンを追い出すように注意した。

ある軸方向位置において、水素流量およびベンゼン流量に対する水素のモル比を変化させて6種類の実験を行なう。これを大体一日で行ない、次回はまた新しい触媒を別の位置まで充填した後同様な実験を繰返すのである。

4.2.5 実験条件

積分反応管における実験条件を Table 4.1 に示す。本実験の Re_p の範囲では、ベンゼンに対する水素のモル比が量論比 ($m=3$)

Table 4 1 積分反応器の実験条件

| | | | | | | |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| 水素流量 [m^3/hr] N.T.P. | 7.5 | 7.5 | 6.0 | 6.0 | 3.0 | 3.0 |
| モル比 (-) | 20 | 30 | 20 | 30 | 30 | 60 |
| 質量速度 [$kg/m^2 \cdot hr$] | 1010 | 788 | 808 | 631 | 315 | 227 |
| Re_p (-) | 61.0 | 49.5 | 48.8 | 39.6 | 19.8 | 14.6 |
| 管壁温度 ($^{\circ}C$) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 入口ガス温度 ($^{\circ}C$) | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 |
| S.V. ($1/hr$) | 7650 | 8700 | 6120 | 6970 | 5460 | 12000 |
| 反応率 (-) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |

の2～3倍程度では安定な操作が困難であり、触媒層温度の暴走がこりやすい。そこでモル比を20～60の水素大過剰の条件下で実験を行なった。このような操作条件では反応装置としての性能はよくないが、触媒の活性水準をかなり長時間にわたり維持できる利点を持ち、さらに後程の各種物性値の計算ならびに測定時に好都合である。

§4.3 実験結果と考察

4.3.1 実験結果

Table 4.2 に実験データの一部を示す。なお各実験における熱電対の半径方向の位置は Table 4.3 に与えられている。たとえば Run No. 03-2-1の03は温度測定位置が入口より3[cm]であることを示し、(触媒の全充填高さは3cmでなくそれより高い)次の2-1は3cmにおける2回目の実験の最初に行なった実験であることを示している。したがってこの実験に対する熱電対位置は Table 4.3 の03-2の欄から判明する。

Table 4.2 反応実験結果 ($V = 6 \text{ m}^3/\text{hr}$, $m = 30$)

*印は先端に触媒のないもの

| Run No. | 00-1-1 | 00-2-1 | 01-1-3 | 03-2-1 | 03-3-2 | 03-4-2 [*] | 07-1-3 | 13-1-3 | 13-2-2 | 20-1-2 | 20-1-6 | 40-1-2 |
|----------------------|--------|--------|--------|---------|----------|---------------------|---------|---------|---------|---------|--------|----------|
| 触媒重量 [gr] | 24.569 | 24.569 | 60.044 | 119.917 | 120.0169 | 120.723 | 270.000 | 448.809 | 403.242 | 659.943 | 659.43 | 1001.344 |
| 触媒層深さ [cm] | 1.054 | 1.054 | 2.576 | 5.144 | 5.15 | 5.18 | 11.58 | 19.25 | 17.30 | 28.31 | 28.31 | 42.96 |
| 温度測定位置 [cm] | 0.2 | 0.2 | 1.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 7.0 | 13.0 | 13.0 | 20.0 | 20.0 | 40.0 |
| 全 圧 [mmHg] | 832 | 831.2 | 930.5 | | 967 | 924.9 | 954.3 | 929.3 | 969.4 | 930.0 | 925.0 | 911.4 |
| 水素流速 [gr-mole/min] | 4.483 | 4.515 | 4.588 | 4.739 | 4.641 | 4.441 | 4.519 | 4.512 | 4.600 | 4.459 | 4.406 | 4.421 |
| ベンゼン流速 [gr-mole/min] | 0.1494 | 0.1493 | 0.1488 | 0.1488 | 0.1490 | 0.1493 | 0.1493 | 0.1496 | 0.1492 | 0.1497 | 1.496 | 1.489 |
| 初期モル比 m [-] | 30.01 | 30.24 | 30.84 | 31.85 | 31.15 | 29.74 | 27.80 | 30.16 | 30.83 | 29.78 | 29.45 | 29.69 |
| オイルバスの温度 [°C] | 99.5 | 99.4 | 99.0 | 102.5 | 100.0 | 99.8 | 99.4 | 100.2 | 99.9 | 102.4 | 98.8 | 101.0 |
| 触媒層温度 1 [°C] | 132.3 | 129.5 | 161.0 | 223.3 | 212.0 | 219.8 | 242.1 | 228.5 | 215.1 | 187.5 | 191.4 | 147.7 |
| " 2 | 129.4 | 128.1 | 165.5 | 232.5 | 236.1 | 241.6 | 262.6 | 259.4 | 261.0 | 242.3 | 244.7 | 175.5 |
| " 3 | 135.2 | 131.7 | 167.0 | 230.7 | 236.1 | 247.1 [*] | 269.5 | 273.8 | 274.0 | 262.6 | 257.4 | 202.5 |
| " 4 | 129.4 | 128.4 | 166.6 | 237.4 | 237.6 | 243.3 | 270.6 | 274.6 | 278.6 | 266.8 | 262.4 | 214.2 |
| " 5 | 133.8 | 131.7 | 166.1 | 238.5 | 232.5 | 238.1 [*] | 271.2 | 267.6 | 270.5 | 261.5 | 258.9 | 203.2 |
| " 6 | 131.5 | 129.5 | 167.8 | 235.0 | 266.6 | 240.1 [*] | 253.7 | 237.5 | 230.8 | 226.8 | 232.5 | 160.2 |
| " 7 | 115.4 | 122.5 | 138.4 | 214.0 | 186.0 | 203.5 | 198.5 | 164.4 | 166.1 | 208.2 | 209.0 | 142.1 |
| ガス入口温度 [°C] | 121.5 | 121.3 | 120.8 | 122.4 | 119.2 | 119.4 | 120.7 | 119.1 | 120.5 | 117.9 | 118.3 | 120.8 |
| 平均反応率 [%] | 14.48 | 9.94 | 55.51 | 71.98 | 69.61 | 70.04 | 79.94 | 91.20 | 91.40 | 94.01 | 97.24 | 100.0 |

Table 4 3 熱電対の位置 (mm)

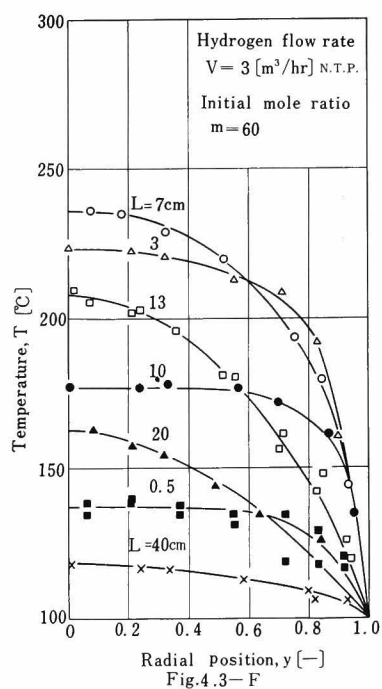
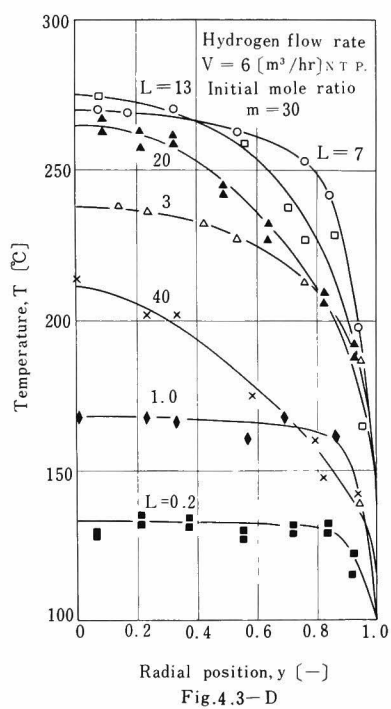
| 熱電対 番号 実験 番号 | 00-2 | 01-1 | 03-2 | 03-3 | 03-4 | 07-1 | 13-1 | 13-2 | 20-1 | 40-1 |
|-----------------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| 1 | 20.7 | 21.6 | 23.2 | 19.0 | 22.5 | 20.8 | 21.2 | 20.5 | 21.0 | 20.3 |
| 2 | 13.7 | 14.0 | 18.5 | 13.4 | 17.75 | 13.3 | 13.9 | 12.7 | 14.8 | 14.4 |
| 3 | 5.2 | 5.05 | 10.0 | 5.95 | 7.98* | 4.25 | 5.9 | 5.25 | 5.3 | 5.8 |
| 4 | 1.5 | 0.0 | 2.25 | 3.5 | 0.0 | 1.75 | 1.6 | 0.40 | 2.1 | 0.0 |
| 5 | 9.1 | 8.1 | 6.25 | 10.6 | 5.05* | 8.0 | 8.1 | 8.9 | 8.0 | 8.25 |
| 6 | 17.9 | 17.4 | 14.0 | 19.5 | 13.8* | 18.8 | 17.4 | 17.6 | 15.9 | 19.8 |
| 7 | 22.9 | 22.1 | 20.0 | 23.7 | 20.9 | 23.2 | 22.9 | 22.4 | 20.6 | 23.1 |

* Run 03-4 では熱電対 3, 5 および 6 には触媒粒子を始めから付けていない。

** 例えば 03-2 は熱電対測定位置が入口より 3 [cm] の所にすることを示し 次の 2 は $L = 3$ [cm] におけるオ 2 回目の実験であることを示している。

次に上記のデータを基にして、半径方向の温度分布ならびに軸方向の温度および平均反応率分布曲線を作成できる。 $V=6$, $m=30$ と $V=3$, $m=60$ の二つの場合をそれぞれ Fig. 4.3, Fig. 4.4, Fig. 4.5 に示した。

反応ガスはほぼ均一な温度分布で触媒層に入り、反応熱によって温度が上昇する。それと同時に管壁から除熱されるから、最初均一であった半径方向の温度分布が変形して、ガスが管軸方向に進むにつれて次第に放物線形の分布が形成されて行く。その様子が Fig. 4.3 に典型的に示されている。また、反応層入口部で反応が進行し、触媒層温度が減少し、さらに管壁からの熱移動量が増



積分反応管内の半径方向温度分布

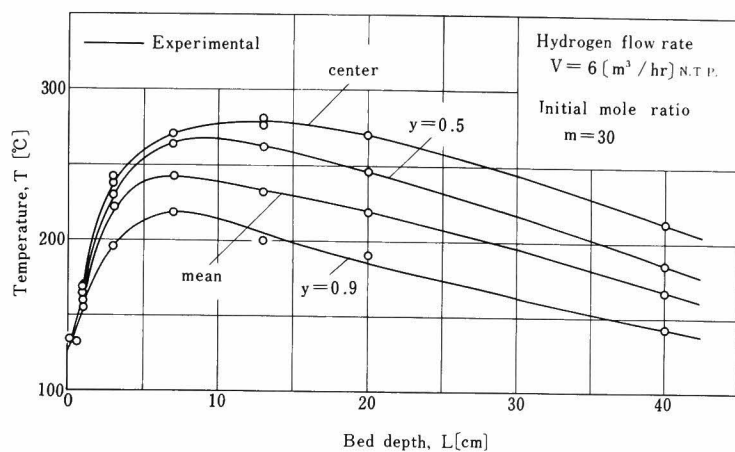


Fig. 4.4-D

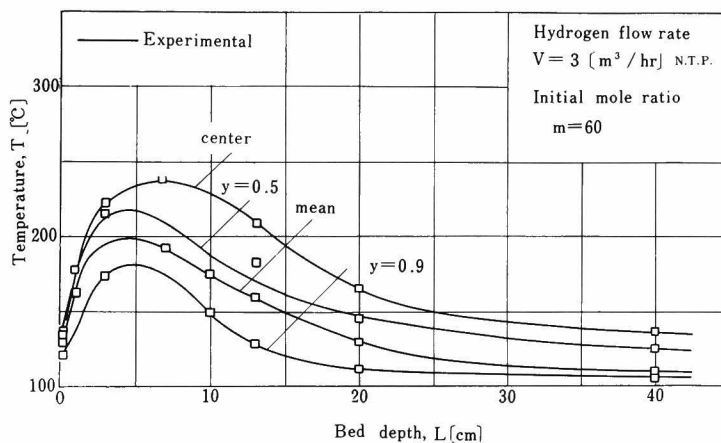


Fig. 4.4-F

積分反応管内の軸方向温度分布

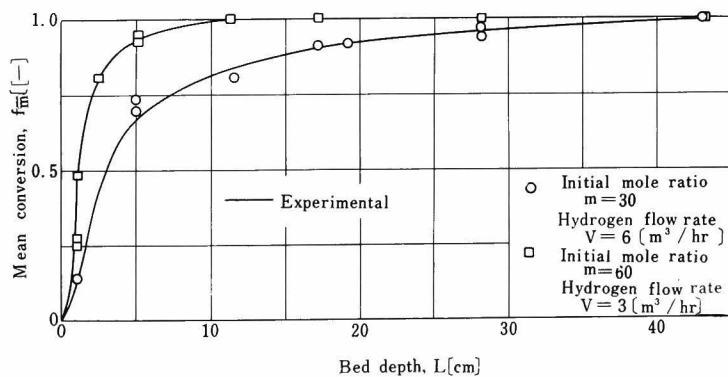


Fig. 4.5

平均反応率の軸方向分布

加して管内の温度も次第に低下して行く、これらの特性は発熱反応に共通したものであり Fig. 4.4はその様相をよく示している。一方、平均反応率は Fig. 4.5に示すように、入口付近で急激に反応が進行しその大半が完了している。

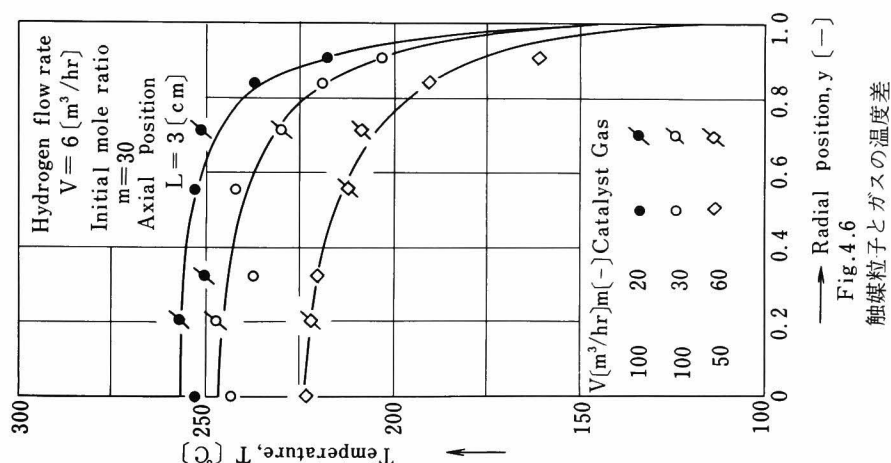
次に Fig. 4.4および Fig. 4.5のDとFを比較すると (Dは $V=6$, $m=30$, Fは $V=3$, $m=60$ の操作条件を示すものとする。) 温度ならびに反応率分布に対する操作条件の影響がかなりはっきりでている。FはDに比べて水素流量が $1/2$, ベンゼン流量が $1/4$ であり、Table 4.1に示すように R_{ep} にしておよそ $1/3$ である。一方 100% 反応するに要する触媒量を基準にとった空間速度はDがおよそ 7000 [$1/hr$], Fが 12000 [$1/hr$] である。Dの場合 反応層の入口付近で急激に温度が上昇し、最高温度が $280^{\circ}C$ 程度に達し、それ以後の温度下降もゆるやかであり、全体として触媒層温度が高くなり過ぎ、Fig. 3.13 の反応速度線図から明らかのように、反応速度が減少して装置の効率が低下したと考えられる。これに反してFの操作条件では最高温度は $236^{\circ}C$ 程度であり、温度範囲が適当であり、これが主な原因となり空間速度の値が大きくなったといえる。

4.3.2 副反応

オ3章の反応速度測定の際に、副生成物は殆んど含まれていないことを確認した。しかし、積分反応管の実験において、触媒層温度が $250^{\circ}C$ を越すと、僅かに、シクロヘキサン以外の副生成物が生じることが、ガスクロマトグラフ分析で判明した。残念ながら、不純物の正体を明らかにできなかったが、少なくともシクロヘキセンでないことは明らかであった。しかし 不純物のベンゼン シクロヘキサンに対する割合は高々 0.5 mole% 程度であり、温度ならびに濃度分布に対する影響は無視できよう。

4.3.3 触媒粒子とガスの温度差

一般に触媒粒子と周囲のガスの温度は異なる。そこでどの程度の温度差があるかを実験的に調べた。7本の熱電対のうち3本には触媒粒子をつけずに温度分布を測定した。その結果を Fig.4.6 に示す。ガス温度、触媒温度はほぼ近い値を示している。したがって触媒粒子とガスの温度差は無視できよう。また $V=6(\text{m}^3/\text{hr})$, $m=30$ の場合について、吉田 Haugenら⁷⁾の方法によって温度差を計算したところ、高々 2.5°C 程度であった。



§ 4.4 結 言

ベンゼンの気相水素添加によるシクロヘキサン合成反応を取り上げ、内径 50 mm の積分反応管内の温度分布ならびに濃度分布を詳細に測定した。

実験にはC型触媒を使用した。そして水素大過剰の操作条件を採用したので、触媒活性は長期に維持できた。実験は反応ガスの質量速度とベンゼンに対する水素のモル比を変化させて全部で6種類行なった。それぞれの温度分布は強度な発熱反応特有の性質を示している。

〔附 記〕本章の内容は化学工学協会オ28年会⁸⁾(東京、1963、4.)で発表した。

第4章使用記号

| | | |
|-----------------------|---------------------------|-----------------------|
| d_p | : 触媒粒子径 | $\{mm\}$ or $\{m\}$ |
| f_c | : 反応管中心軸におけるベンゼンの反応率 | $\{-\}$ |
| f_m | : 反応管断面におけるベンゼンの平均反応率 | $\{-\}$ |
| G | : ガスの質量速度 | $\{kg/m^2 \cdot hr\}$ |
| L | : 触媒層深さ | $\{cm\}$ |
| m | : 反応管入口におけるベンゼンに対する水素のモル比 | $\{-\}$ |
| $Re_p = d_p G / \eta$ | | $\{-\}$ |
| $S.V$ | : 空間速度 | $\{1/hr\}$ |
| T | : 温度 | $\{^{\circ}C\}$ |
| \dot{V} | : 水素の流量 | $\{m^3/hr\}$ |
| ε | : 空隙率 | $\{-\}$ |
| η | : 粘度 | $\{kg/m \cdot hr\}$ |
| ρ_B | : 触媒層の見掛け密度 | $\{kg/m^3\}$ |

第4章引用文献

- 1) 前田 川 希 : 化学工学 15 9 (1951)
- 2) Wilson, K.B. : Trans Instn, Chem. Engrs., (London), 24, 77 (1946)
- 3) Paszthory, E., Schügerl, K., and Bakos, N. : Chemie. Ing. Techn., 31, 432, 519 (1959)
- 4) Hall, R.E., and Smith, J.M. : Chem. Eng. Progr., 45, 459 (1949)
- 5) Irvin, H.B., Olson, R.W., and Smith, J.M. : Ibid., 47, 287 (1951)

- 6) Schuler, R.W., Stallings, V. P., and Smith, J.M.:
Chem. Eng. Progr., Symposium Ser., No. 4,
48, 19 (1952)
- 7) 吉田, Ramaswami, D., and Hougen, O. A. : A.I.Ch.
E. Journal, 8, 5 (1962)
- 8) 橋本, 種田, 鈴木, 秋田 永田 : 化学工学協会, 第28年会
研究発表講演要旨集, p. 103 (1963)

第5章 充填層内の伝熱特性

§5.1 結 言

充填層触媒反応装置の設計には、有効熱伝導度 k_e 、壁境膜伝熱係数 h_w の値が必要であつて、これらの伝熱特性値は多くの研究者によつて測定された。¹⁾ 矢木 国井ら^{2,3)}、国井 Smith⁴⁾は流れを伴う充填層内の伝熱機構を検討し、Ranz⁵⁾が提案した流体の横方向混合機構を応用して 有効熱伝導度に対する簡明な理論式を提出した。そして 多くの実測値を基礎にして理論式の有用性を立証している。

一方 充填層伝熱の実測データを壁境膜伝熱係数 h_w を含めた理論式で解析したのは八田 前田⁶⁾が最初である。その後、 h_w の測定が行なわれて実験式が提出されたが、 h_w の概念そのものに対する向題性と実測上困難な奥が存在するため 各測定値の間にかかなりの差が認められた。

矢木・国井⁷⁾は環状充填層を用いて、純半径方向伝熱の実験を行なつた結果、 h_w についても k_e と類似の式で整理できることを明らかにすると同時に、壁附近の伝熱現象をモデル化した理論式を提出した。しかし、この h_w に対する理論式の妥当性についてはさらに広範囲の実測値が必要であらう。

さて 本章では触媒充填層内の伝熱特性値をより正確に求めるため、才4章の装置を一部改良して 反応実験に近い状態において、 k_e ならびに h_w の値を実測した。そして矢木 国井らの理論式と実験結果の比較検討を行なつた。

§5.2 実験装置および実験方法

5.2.1 実験装置

Fig. 5.1 に装置のフローダイアグラムを示す。本装置はオ4章において温度ならびに濃度分布の測定に使用したものと大略同じである。ただ伝熱実験の場合には、分析試料の採取系統と活性炭吸着塔は不要である。充填層は 50 mm の反応管を使用する。粒子の充填方法ならびに温度分布の測定法はすべてさきの積分反応管の場合と変化がない。

充填物は3種類を用いた。反応実験に使用したC型触媒 ($3\times 3\text{ mm}$) と、カオリン・消石灰を 3 mm と 5 mm の円柱状に成型した粒子である。流体としては 水素と窒素の2種類を用いた。オ4章で

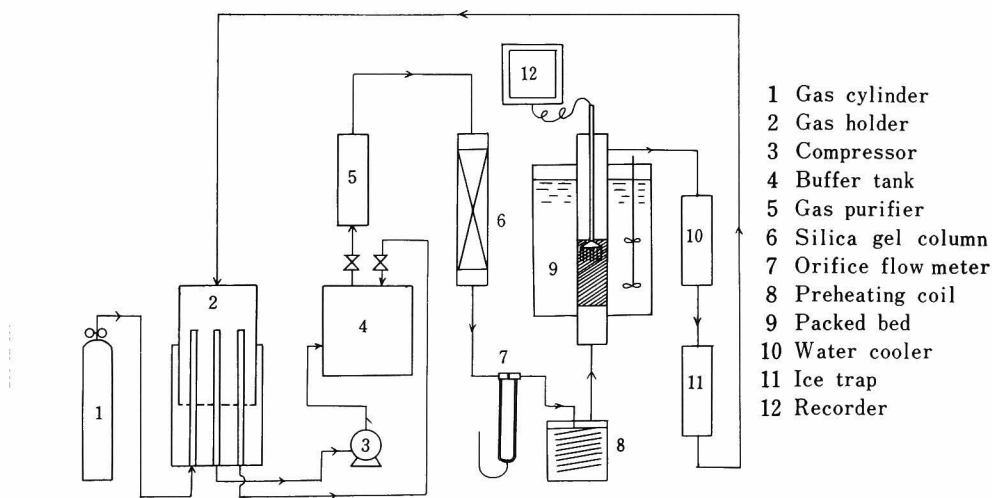


Fig.5.1.

伝熱実験のフロシート

行なった反応実験はモル比が 20~60 と水素大過剰の操作条件を採用しており、物性値の計算にあたり純粋の水素ガスとしても大きな誤差はなかろう。したがって C 型触媒を充填粒子とし、流体に水素を使用して行なった伝熱実験から得た伝熱特性値は、実際の反応時のそれに充分近い値を示すと考えられる。

5.2.2 実験方法

触媒粒子を充填した場合には粒子の状態を反応時のそれに準しくするためにまず触媒層を 250°C に保持しながら空流速 2000 (1/hr) で水素を 3 時間流して、触媒を活性化した後、温度分布の測定を開始する。

実験は充填層外壁温度を 250°C に、入口ガス温度を 60°C に常に保ちながら外部加熱方式によって行なった。測定の順序は先ず水素の流量を変化させて、半径方向の温度分布を記録する。次に水素を窒素で十分置換させたのち、窒素について同様の実験を行なう。

熱電対の半径方向位置は実験終了後下部フランジをはずして充填物を取り出してから、オ 4 章同様に寒天を利用した方法で決定する。次回の実験は粒子を再充填して上記の操作を繰返すのである。

5.2.3 実験条件

Table 5.1 に実験条件の概要を示す。

Table 5.1 実験条件

| 使用充填物 | 空隙率 ε | 使用流体 | 測定範囲 Re_p |
|-------------------------|-------------------|-------|-------------|
| N_i -触媒 3mm ϕ | 0.325 | H_2 | 20 ~ 50 |
| | | N_2 | 40 ~ 100 |
| カオリン消石灰 3mm ϕ | 0.325 | H_2 | 20 ~ 50 |
| | | N_2 | 40 ~ 100 |
| カオリン消石灰 5mm ϕ | 0.337 | H_2 | 30 ~ 80 |
| | | N_2 | 70 ~ 170 |

§ 5.3 実験結果

充填層内温度分布の測定結果の一例を Table 5.2 に示す。7本

Table 5.2 実験結果 (水素流量 $V=6 \text{ m}^3/\text{hr}$)

| Run No | B-00-H-3 | B-10-H-3 | B-20-H-3 | B-30-H-3 | B-35-H-3 | B-40-H-3 |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 温度測定位置 [cm] | 0.2 | 10.0 | 20.0 | 30.0 | 35.0 | 40.0 |
| 充填深さ [cm] | 2.7 | 13.0 | 23.0 | 32.0 | 37.0 | 42.0 |
| 全 圧 [mmHg] | 1006.2 | 998.6 | 990.7 | 1012.9 | 1026.8 | 1017.7 |
| 質量速度 [$\text{kg}/\text{m}^2\text{hr}$] | 547.9 | 542.9 | 544.7 | 551.5 | 578.1 | 557.4 |
| Re_p [-] | 38.1 | 37.7 | 37.8 | 38.30 | 42.3 | 38.71 |
| 充填層温度 [°C] | | | | | | |
| 半径方向位置 1 | 68.3 | 149.4 | 209.8 | 204.5 | 212.2 | 212.0 |
| 2 | 61.7 | 108.8 | 161.5 | 176.1 | 182.6 | 193.1 |
| 3 | 61.5 | 82.6 | 124.6 | 148.5 | 157.7 | 176.5 |
| 4 | 60.4 | 76.3 | — | 85.3 | 153.3 | 168.2 |
| 5 | 63.1 | 86.3 | 127.8 | 158.2 | 163.6 | 173.0 |
| 6 | 68.7 | 110.0 | 167.1 | 198.0 | 203.2 | 209.0 |
| 7 | 92.7 | 172.1 | 204.9 | 220.3 | 221.4 | 227.6 |
| 断面平均温度 [°C] | 81.4 | 129.7 | 173.0 | 190.4 | 198.0 | 207.6 |

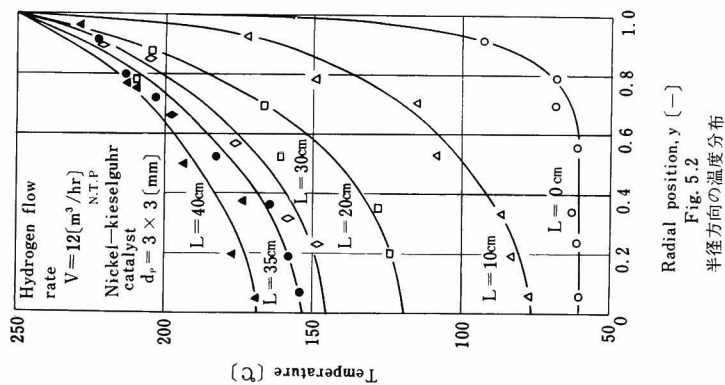
の熱電対の位置は各充填高さによって異なるが Table 5.3 に与え

Table 5.3 熱電対の半径方向位置 (Ni -触媒 3 mmφ)

| 温度測定位置 (cm) | 半径方向位置 $y = R/R_w$ | | | | | | |
|----------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 0.2 | 0.791 | 0.559 | 0.247 | 0.059 | 0.340 | 0.700 | 0.920 |
| 10 | 0.786 | 0.530 | 0.192 | 0.060 | 0.334 | 0.704 | 0.920 |
| 20 | 0.780 | 0.530 | 0.202 | 0.094 | 0.356 | 0.700 | 0.872 |
| 30 | 0.854 | 0.572 | 0.230 | 0.040 | 0.320 | 0.662 | 0.896 |
| 35 | 0.796 | 0.520 | 0.190 | 0.064 | 0.360 | 0.720 | 0.916 |
| 40 | 0.770 | 0.500 | 0.200 | 0.044 | 0.374 | 0.756 | 0.960 |

られてある。

半径方向温度分布を Fig. 5.2 に示す。最初 ほぼ均一な温度 ($60^{\circ}C$) で充填層入口に入ったガスが管壁から加熱されて、順次温度が上昇していく様子がよくわかる。



§ 5.4 計算方法

5.4.1 有効熱伝導度 k_e の計算法

大竹と東稔⁷⁾および Phillips ら⁸⁾は 充填層内の温度分布が

ら有効熱伝導度 k_e の値を簡単に算出する方法を提出している。
その概要は次の如くである。

反応を伴わない場合の充填層内温度分布に対する基礎式は、
オ2章において述べたように次式で与えられる。

$$-\frac{\partial t}{\partial x} + \kappa \left(\frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial t}{\partial y} \right) = 0 \quad (5.1)$$

境界条件は

$$x = 0 : t = t_0 (\text{一定}) \quad (5.2)$$

$$y = 0 : \partial t / \partial y = 0 \quad (5.3)$$

$$y = 1 : \partial t / \partial y + h t = 0 \quad (5.4)$$

(5.1)式を上境界条件を用いて解くと次式を得る。

$$t = t_0 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{b_i J_0(\xi_i y)}{(\xi_i/2)} = 2 t_0 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{e^{-\kappa x \xi_i^2} J_0(\xi_i y)}{\xi_i J_1(\xi_i) [1 + (\xi_i/h)^2]} \quad (5.5)$$

ここに ξ_i は (5.6)式の i 番目の正根である。

$$\xi_i J_1(\xi_i) = h J_0(\xi_i) \quad (5.6)$$

(5.5) は $\kappa x > 0.2$ では オ1項のみで充分近似できる。

$$\frac{t}{t_0} \cong 2 \frac{e^{-\kappa x \xi_1^2} J_0(\xi_1 y)}{\xi_1 J_1(\xi_1) [1 + (\xi_1/h)^2]} \quad (5.7)$$

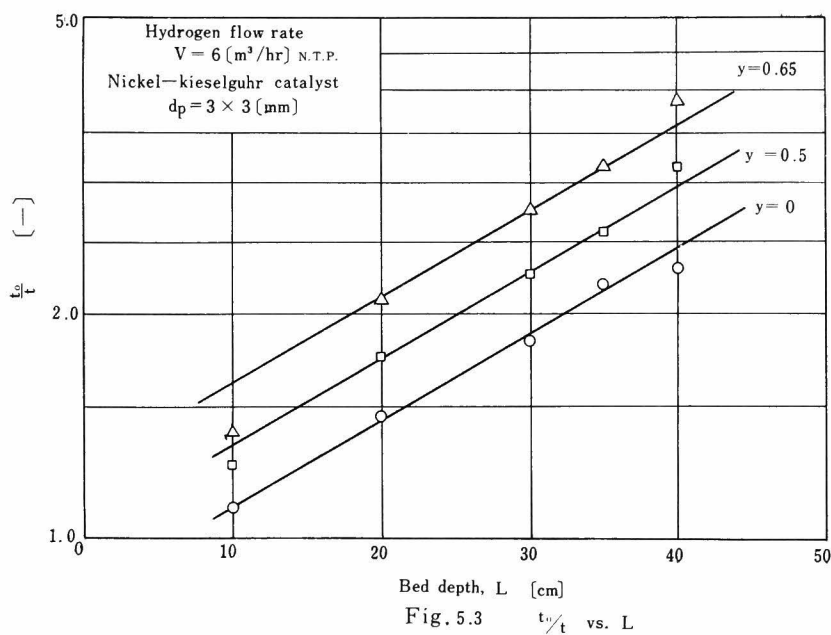
(5.7)式を適当に変形して 両辺の対数をとると、

$$\log \frac{t}{t_0} = \left\{ \log \frac{\xi_1 J_1(\xi_1) [1 + (\xi_1/h)^2]}{2} + \log \frac{1}{J_0(\xi_1 y)} \right\} \\ + \left(\frac{1}{2.303} \right) \frac{h_e \xi_1^2}{G_{cp} R_w^2} L \quad (5.8)$$

(5.8)式において、半径方向位置を示す変数 y を固定すると、右

辺の $\{ \}$ 内は軸方向変数 L に無関係な一定値である。ゆえに実測温度分布から $\log(t_0/t)$ を算出して L に対してプロットすると L が充分大きい所では一本の直線上にのってくる。そしてその直線の勾配が $k_e \xi_1^2 / (2.303) G_{cp} R_w^2$ であり、縦軸上の切片が (5.8) 式の $\{ \}$ 内に等しい。特に中心軸上においては $\{ \}$ 内のオ2項が消えて、オ1項のみとなり、任意の y に対応する直線と $y=0$ に相当する直線の間の垂直距離が $\log J_0(\xi_1, y)$ に等しくなる。したがって まずグラフから $\log J_0(\xi_1, y)$ の値を求めて ξ_1 の値を決定しておき 次に直線の勾配から有効熱伝導度 k_e の値が算出できる。

$\log(t_0/t)$ vs. L の実綴の一例を Fig. 5.3 に示す。



この図は半径方向温度分布を示す Fig. 5.2 を基にして作成できる。Fig. 5.3 から、 ξ_1 および直線の勾配を求めて、 k_e の値が算

出できる。

5.4.2 壁境膜伝熱係数 h_w の算出法

大竹らおよび Phillips らは (5.6) 式の関係を用いて h_w を算出している。

$$h_w = \frac{k_e}{R_w} \cdot \frac{\xi_1 J_1(\xi_1)}{J_0(\xi_1)} \quad (5.9)$$

すでに k_e および ξ_1 の値が求まっているから、(5.9) 式によって簡単に h_w の値が得られる。

5.4.3 計算例

水素 ニッケル触媒系の $V=201.1$ (l/min) の場合を例にとつて計算法を説明する。計算に必要な数値は Table 5.4 に一括表示してある。また Fig. 5.3 に $\log(t_0/t)$ vs. L の図が示されている。 $y=0$ に対する他の2直線の間隔から

$$y = 0.5 \quad : \quad \xi_1 = 1.764$$

$$y = 0.65 \quad : \quad \xi_1 = 1.860$$

$$\therefore (\xi_1)_{av} = 1.81$$

この値を勾配の式に代入すると

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{2.303} \right) \frac{k_e \xi_1^2}{G_{cp} R_w^2} \times 2.303 &= 3.015 \\ \therefore k_e &= \frac{(3.015)(552.8)(3.472)(25 \times 10^{-3})^2}{(1.81)^2} \\ &= 1.10 \text{ [kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C]} \end{aligned}$$

次に (5.9) 式から

$$k_w = \frac{(1.10)(1.81)J_1(1.81)}{(2.5 \times 10^{-2})J_0(1.81)} = 138.9 \text{ [kcal/m}^2 \cdot \text{hr}^\circ\text{C]}$$

を得る。

上記の方法によって算出した伝熱特性値を Table 5.4 にまとめた。

§ 5.5 相関式および考察

5.5.1 有効熱伝導度 k_e

矢木 国井²⁾ の有効熱伝導度 k_e に対する理論式は

$$k_e/k_g = k_e^0/k_g + (\alpha\beta) Pr \cdot Re_p \quad (5.10)$$

である。そこで実験結果を k_e/k_g vs. $Pr \cdot Re_p$ の形でグラフに示したのが Fig 5.4 である。これらの図を観察すれば多少のばらつきはあるが理論式と同じ形の式によって実験結果を整理できることが明らかである。たとえば、ニッケル触媒粒子の充填層に水素ガスを流した場合、つまりオ4章の反応実験に相当する実験条件のときの k_e の値は次式から算出できることになる。

$$k_e/k_g = 1.0 + 0.13 Pr \cdot Re_p \quad (5.11)$$

一方 国井・Smith⁴⁾ によると 本実験のように充填層温度があまり高くないで輻射の影響が無視できる場合には (5.10) 式の k_e^0/k_g は (5.12) 式によって推定可能である。

$$\frac{k_e^0}{k_g} \cong \varepsilon + \frac{(1-\varepsilon)}{\phi + \frac{2}{3} \frac{k_g}{k_s}} \quad (5.12)$$

ここに ε は空隙率、 k_s は粒子の熱伝導度であり、 ϕ は ε と k_s の関数である。 ε の値はすぐに測定できるが、 k_s の正確な値を求めることは難しい。そこで k_e に対する実験式の k_e^0/k_g の

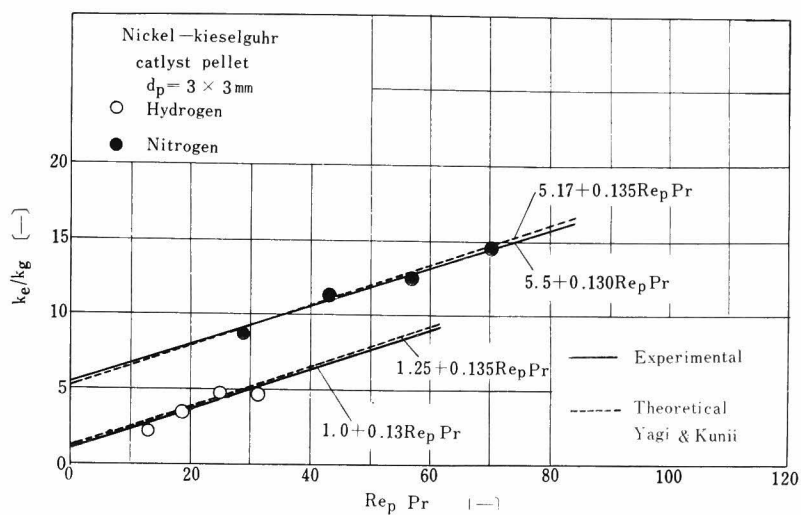


Fig. 5.4-A

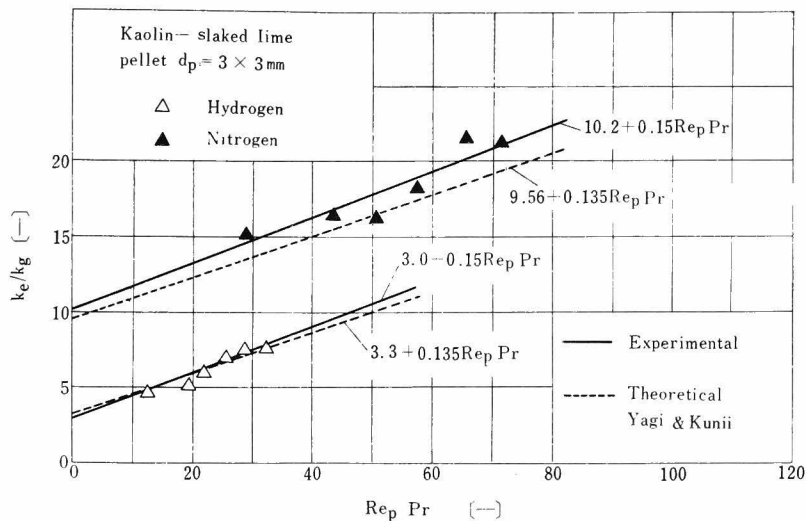


Fig. 5.4-B

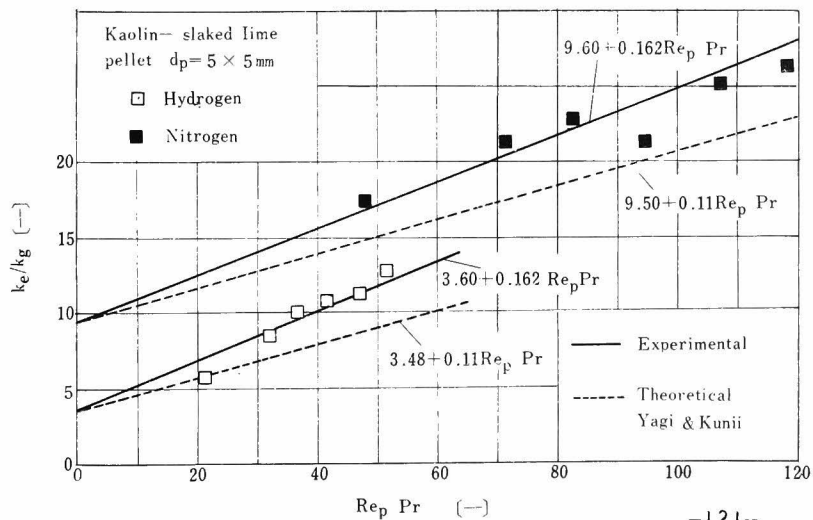


Fig. 5.4-C

Table 5.4 実験結果

| 充 填 粒 子 | ガス | 流 量 V [ℓ/min] N.T.P. | 質量速度 G [$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$] | レイノルズ数 Re_p [-] | ペクレ数 $Pe = Re_p \cdot Pr$ [-] | ξ_1 ($y=0.5$) [-] | ξ_1 ($y=0.65$) [-] | $(\xi_1)_{av.}$ [-] | スロープ ^a $\frac{ke \xi_1^2}{G C_p R_w^2}$ | ke ($\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$) | ke/kg [-] | h_w ($\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$) | $\frac{h_w dp}{kg}$ [-] | h [-] |
|---|-------|---|---|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------|---|---|----------------|--|----------------------------|------------|
| ニッケル・珪藻土 触媒粒子 $d_p = 3 \times 3$ [mm] | H_2 | 102.6 | 282.2 | 19.6 | 12.8 | 2.00 | 2.06 | 2.03 | 3.36 | 0.500 | 2.17 | 112.8 | 1.47 | 5.65 |
| | | 151.9 | 417.8 | 29.0 | 18.9 | 1.874 | 1.93 | 1.90 | 3.32 | 0.832 | 3.63 | 131.9 | 1.72 | 3.95 |
| | | 201.1 | 552.8 | 38.4 | 25.0 | 1.764 | 1.86 | 1.81 | 3.015 | 1.100 | 4.79 | 138.9 | 1.81 | 3.16 |
| | | 251.8 | 692.5 | 48.1 | 31.4 | 1.88 | 1.995 | 1.94 | 2.57 | 1.056 | 4.58 | 183.2 | 2.39 | 4.35 |
| | N_2 | 31.02 | 1185.7 | 40.3 | 28.8 | 2.07 | 2.12 | 2.10 | 6.30 | 0.268 | 8.62 | 75.4 | 7.30 | 7.05 |
| | | 45.9 | 1755.6 | 59.7 | 42.7 | 2.02 | 1.98 | 2.00 | 5.13 | 0.358 | 11.38 | 72.4 | 7.05 | 5.16 |
| | | 61.2 | 2338.9 | 79.5 | 56.8 | 2.08 | 2.07 | 2.075 | 4.50 | 0.384 | 12.40 | 100.4 | 7.72 | 6.55 |
| | | 75.7 | 2893.2 | 98.4 | 70.3 | 1.93 | 1.98 | 1.95 | 3.79 | 0.451 | 14.52 | 81.9 | 7.93 | 4.53 |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| カオリン・ 消石灰粒子 $d_p = 3 \times 3$ [mm] | H_2 | 102.4 | 281.6 | 19.6 | 12.8 | 2.00 | 2.07 | 2.035 | 7.23 | 1.066 | 4.63 | 245.3 | 3.20 | 5.75 |
| | | 155.7 | 428.2 | 29.7 | 19.4 | 2.06 | 2.14 | 2.10 | 5.62 | 1.185 | 5.15 | 339.6 | 4.43 | 7.16 |
| | | 176.3 | 484.9 | 33.7 | 22.0 | 1.98 | 2.045 | 2.01 | 5.34 | 1.392 | 6.05 | 294.4 | 3.84 | 5.30 |
| | | 203.9 | 560.8 | 38.9 | 25.4 | 1.93 | 2.046 | 1.99 | 5.34 | 1.647 | 7.16 | 333.5 | 4.35 | 5.30 |
| | | 231.7 | 637.2 | 44.2 | 28.9 | 1.87 | 1.97 | 1.92 | 4.68 | 1.758 | 7.64 | 292.1 | 3.81 | 4.15 |
| | | 259.6 | 714.0 | 49.6 | 32.3 | 1.92 | 1.97 | 1.945 | 4.25 | 1.740 | 7.56 | 302.8 | 3.95 | 4.35 |
| | N_2 | 30.9 | 1183.0 | 40.2 | 28.7 | 2.05 | 2.12 | 2.086 | 11.0 | 0.47 | 15.2 | 121.8 | 12.4 | 6.80 |
| | | 46.5 | 1778.2 | 60.5 | 43.3 | 2.13 | 2.14 | 2.135 | 8.35 | 0.511 | 16.5 | 169.5 | 16.4 | 8.25 |
| | | 54.3 | 2074.8 | 70.6 | 50.5 | 2.16 | 2.14 | 2.15 | 7.08 | 0.500 | 16.1 | 174.6 | 16.9 | 8.75 |
| | | 61.5 | 2350.8 | 80.0 | 57.2 | 2.05 | 2.11 | 2.08 | 6.66 | 0.568 | 18.3 | 154.0 | 14.9 | 6.75 |
| カオリン・ 消石灰粒子 $d_p = 5 \times 5$ [mm] | H_2 | 70.1 | 2679.5 | 91.1 | 65.0 | 2.03 | 2.08 | 2.055 | 6.73 | 0.670 | 21.6 | 163.3 | 15.8 | 6.10 |
| | | 77.1 | 2947.1 | 100.2 | 71.5 | 2.08 | 2.06 | 2.07 | 6.08 | 0.658 | 21.2 | 169.5 | 16.4 | 6.45 |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | N_2 | 30.9 | 1181.1 | 66.9 | 48.0 | 1.920 | 2.000 | 1.960 | 11.18 | 0.538 | 17.35 | 105.1 | 17.0 | 4.60 |
| | | 46.1 | 1762.1 | 99.9 | 71.5 | 1.996 | 1.900 | 1.948 | 9.06 | 0.661 | 21.30 | 116.6 | 18.8 | 4.42 |
| | | 53.5 | 2043.4 | 115.8 | 82.8 | 1.951 | 1.960 | 1.956 | 8.40 | 0.706 | 22.75 | 125.9 | 20.3 | 4.55 |
| | | 61.2 | 2337.8 | 132.5 | 94.8 | 1.920 | 1.965 | 1.948 | 6.86 | 0.662 | 21.36 | 117.2 | 18.9 | 4.42 |
| カオリン・ 消石灰粒子 $d_p = 5 \times 5$ [mm] | H_2 | 69.0 | 2637.5 | 149.5 | 107.2 | 1.941 | 1.821 | 1.881 | 6.66 | 0.776 | 25.08 | 116.6 | 18.8 | 3.75 |
| | | 76.3 | 2915.0 | 165.2 | 118.2 | 1.972 | 1.847 | 1.920 | 6.54 | 0.814 | 26.25 | 133.9 | 21.6 | 4.12 |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | N_2 | 30.9 | 1181.1 | 66.9 | 48.0 | 1.920 | 2.000 | 1.960 | 11.18 | 0.538 | 17.35 | 105.1 | 17.0 | 4.60 |
| | | 46.1 | 1762.1 | 99.9 | 71.5 | 1.996 | 1.900 | 1.948 | 9.06 | 0.661 | 21.30 | 116.6 | 18.8 | 4.42 |
| | | 53.5 | 2043.4 | 115.8 | 82.8 | 1.951 | 1.960 | 1.956 | 8.40 | 0.706 | 22.75 | 125.9 | 20.3 | 4.55 |
| | | 61.2 | 2337.8 | 132.5 | 94.8 | 1.920 | 1.965 | 1.948 | 6.86 | 0.662 | 21.36 | 117.2 | 18.9 | 4.42 |

値を基にして (5.12) 式の関係から逆に k_s の値を計算してみた。

この方法で計算した C 型ニッケル触媒粒子の k_s は、 0.232 [$\text{kcal}/\text{m}\cdot\text{hr}^\circ\text{C}$] となった。同様な計算を行ない、粒子の熱伝導度 k_s の値を求めた結果を Table 5.5 に一括表示した。粒径によ

Table 5.5 充填粒子の熱伝導度の推定値

| 粒 子 | ガ ス | k_s [$\text{kcal}/\text{m}^2\cdot\text{hr}^\circ\text{C}$] | $(k_s)_{av.}$ |
|---|--------------|--|---------------|
| ニッケル・珪藻土触媒 $d_p = 3 \times 3 \text{ mm}$ | H_2 | 0.232 | 0.328 |
| | N_2 | 0.424 | |
| カオリン・消石灰 $d_p = 3 \times 3 \text{ mm}$ | H_2 | 1.16 | 1.33 |
| | N_2 | 1.50 | |
| カオリン・消石灰 $d_p = 5 \times 5 \text{ mm}$ | H_2 | 1.60 | 1.51 |
| | N_2 | 1.42 | |

り多少異なった値が出ているが、この程度の差であれば、上記の計算方法によって粒子の熱伝導度を推算する^ことは無意味でなく、また得られた k_s の値そのものも、粒子の組成などを考慮して推測される値に近く、妥当なものと考えられる。

一方、 α/β の値は矢木・国井によって d_p/D_t の関数として与えられているから (5.10) 式に相当する理論式が決定できる。Fig 5.4 には矢木・国井の理論式を点線で示してある。ただし粒子の熱伝導度 k_s には、水素、窒素ガスの k_e^0/k_g の値から推算した値の算術平均値を使用した。ニッケル・珪藻土触媒粒子に対しては実験式と理論式の一致は良好であるが カオリン・消石灰粒子では実験から得た α/β の値が矢木・国井の与えた値よりも若干大きい。一般的に言えば、有効熱伝導度 k_e に対する矢木・国井の理論式は、粒子の熱伝導度 k_s の値が正確に求まっておれば、信頼できる推定値を与えるものと考えられる。

5.5.2 壁境膜伝熱係数 h_w

矢木・国井⁷⁾は h_w の推算式として次式を提出した。

$$\frac{h_w d_p}{k_g} = \frac{h_w^0 d_p}{k_g} + \alpha_w Pr \cdot Re_p \quad (5.13)$$

$$(\alpha_w = 0.054)$$

実験結果を (5.13) 式に従って整理したところ Fig. 5.5 を得た。
たとえば、ニッケル触媒・水素系の実験式は

$$h_w d_p / k_g = 0.5 + 0.068 Pr \cdot Re_p \quad (5.14)$$

となる。

矢木・国井¹⁰⁾は (5.13) 式の右辺第二項の $h_w^0 d_p / k_g$ の値を計算する理論式を発表した。それによると h_w^0 は次の二つの式から算出できる。

$$\frac{1}{h_w^0 d_p / k_g} = \frac{1}{h_w^0 / k_g} - \frac{0.5}{k_e^0 / k_g} \quad (5.15)$$

$$\frac{h_w^0}{k_g} = \varepsilon_w \left(2 + \frac{h_{rv} d_p}{k_g} \right) + \frac{1 - \varepsilon_w}{\frac{1}{\phi_w} + \frac{h_{rs} d_p}{k_g} + \frac{1}{3} \frac{k_g}{k_s}} \quad (5.16)$$

5.5.1 で求めた粒子熱伝導度 k_s の値を用い、さらに (5.16) 式の輻射の項を省略した式から h_w に対する理論式を求めて Fig. 5.5 に実線で示した。これらの図を全般的に検討してみると流体として水素を使用した場合には、充填粒子の種類を問わず、矢木・国井の理論値は実験値よりも小さい。Fig. 5.5-A に示すように 水素・ニッケル触媒系における理論式と実験値の間には、かなりの差が認められる。その原因としては この場合は流体と粒子の熱伝導度が互に接近しており、壁近傍における熱移動の機構が特殊になるためだろうと考えられる。それと同時に h_w の測定そのものにも難かしい点に伴ない、それが実験値のば

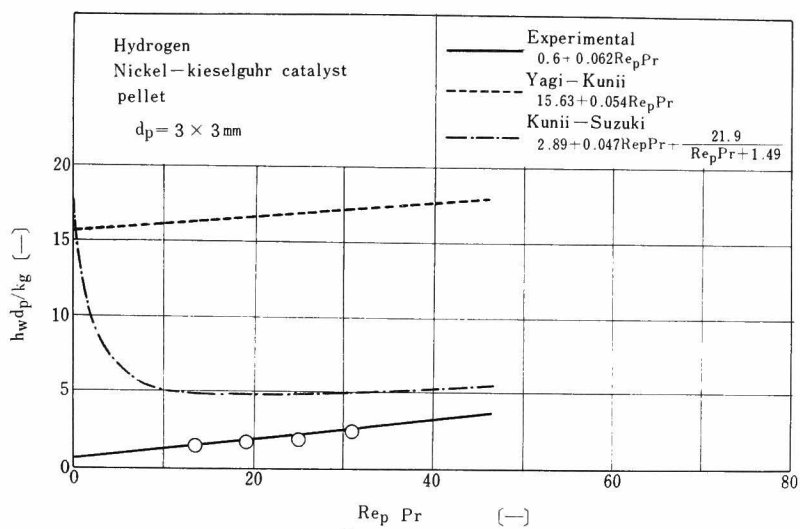


Fig. 5.5—A

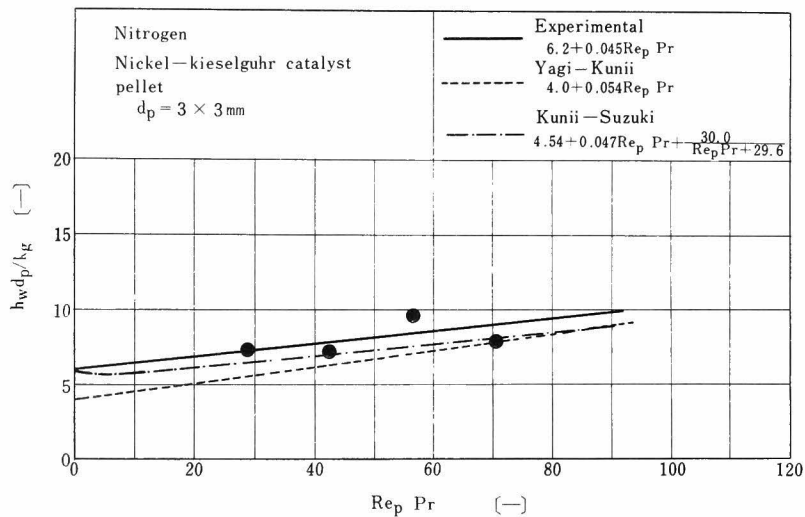


Fig. 5.5—B

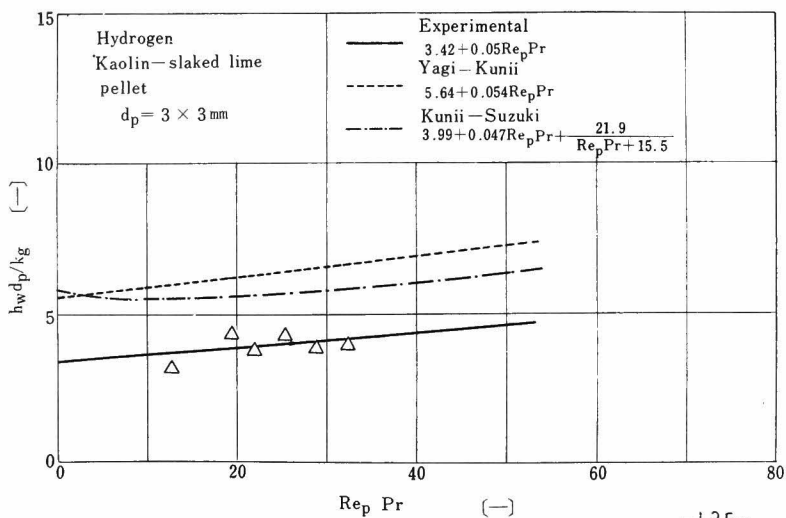


Fig. 5.5—C

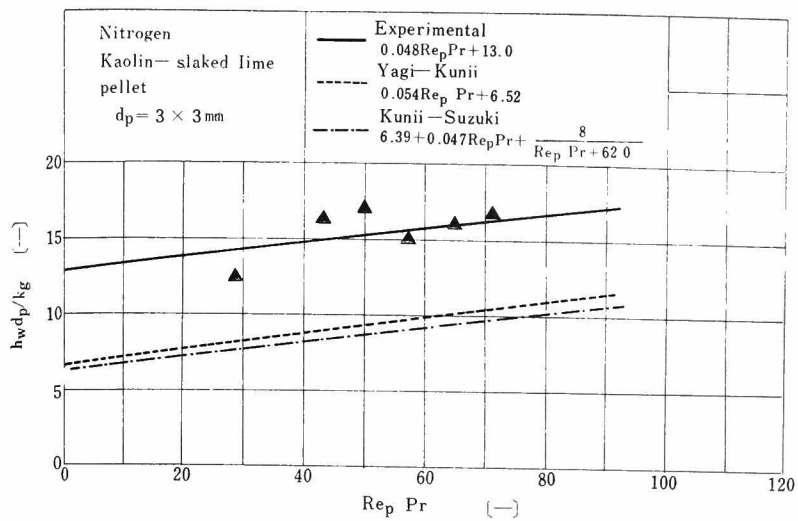


Fig. 5.5-D

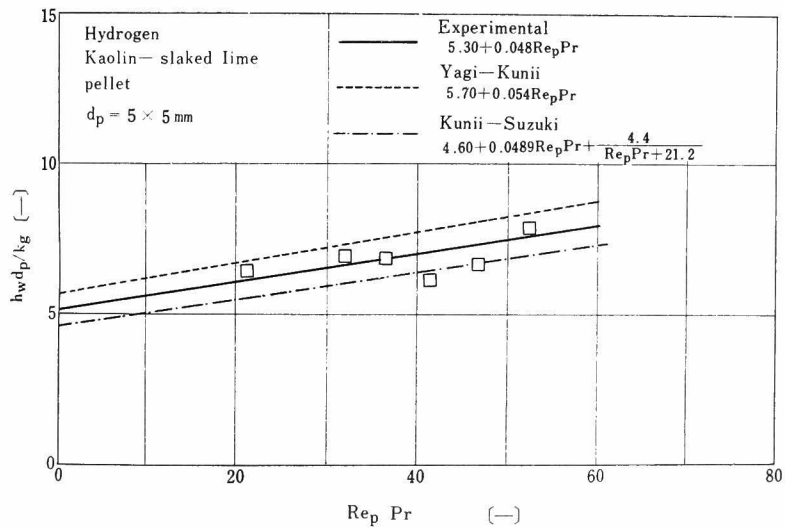


Fig. 5.5-E

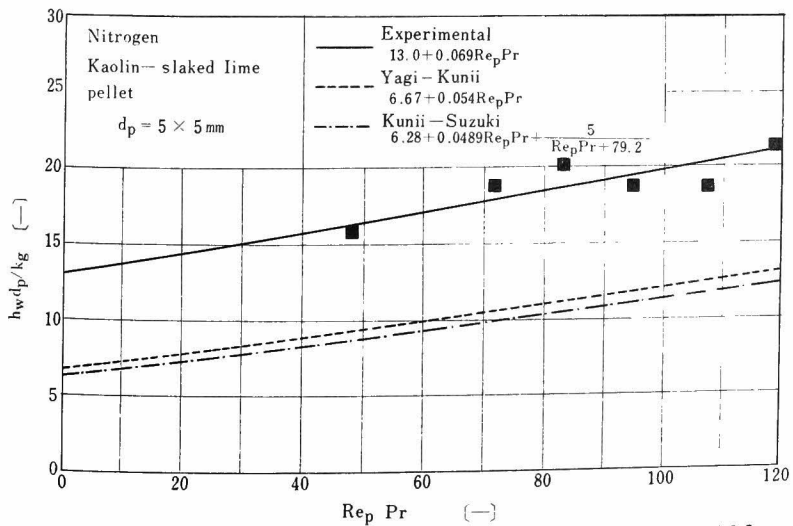


Fig. 5.5-F

らっきの原因となっている。今後、さらに広範囲な実験を行なうとともに、理論式についても検討が加えられるべきだろう。

ごく最近 鈴木、大淵 国井^{11,12)}は h_w に対する新しい理論式を提案している。従来の矢木・国井の理論では、 $h_w dp/k_g$ と Re_p (あるいは Pe) の間には直線関係が成立するが 新推定法によれば、低 Re_p 範囲では上に凹な曲線となり、その傾向は k_s と k_g の値が接近する程著しい。しかし Re_p が充分大きくなれば $h_w dp/k_g$ と Re_p の関係は直線によって表わせる。

さて国井 鈴木らは便宜的に管壁近傍と層内部との物理的な特性が壁から $1/2 dp$ の位置を境界として相異なるものと仮定し、壁近傍における有効熱伝導度 k_{ew} と、層内部の有効熱伝導度 k_e から h_w を推定する次の理論式を得た。

$$\frac{1}{h_w dp/k_g} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{k_{ew}/k_g} - \frac{1}{k_e/k_g} \right\} \quad (5.17)$$

ここに

$$\frac{k_{ew}}{k_g} = \frac{k_{ew}^0}{k_g} + \alpha_v Pr \cdot Re_p \quad (5.18)$$

$$\frac{k_{ew}^0}{k_g} = \varepsilon_w \left(1 + \frac{h_{rv} dp}{2 k_g} \right) + \frac{1 - \varepsilon_w}{\frac{1}{\phi_w' + \frac{k_{rs} dp}{2 k_g}} + \frac{2}{3} \frac{k_g}{k_s}} \quad (5.19)$$

ただし

ϕ_w' : 矢木・国井³⁾の ϕ_w の2倍の値

(文献3)のFig.5参照)

h_{rv}, k_{rs} : 近似的に層内部と同じ値を用いてよい。

α_v : α_v は dp/D_t の関数であるがほぼ0.02位の値である。

この国井・鈴木らの理論式に従って h_w の値を算出してその結果をFig.5.5に鎖線で示した。

水素とニッケル・珪藻土触媒系ではFig.5.5-Aに示すように

矢木・国井理論では $k_w dp/k_g$ の値が非常に大きく出る。もしも $k_s = k_g$ なる場合には あらゆる Re_p に対して $k_w dp/k_g$ の値は無限大に発散する。しかるに国井・鈴木らの新しい推定式では、 $k_s = k_g$ の場合においても $Re_p \rightarrow 0$ の極限を除き、有限の値を与える。

Fig 5.5 を通覧してみると、流体と粒子の熱伝導度が大巾に異なる窒素・カオリン系の場合には、国井らの新旧の理論式の両には殆んど差は認められない。しかし水素・ニッケル珪藻土触媒系および水素・カオリン系のように両者の熱伝導度の値が接近する場合には、新旧理論式は異なった形になり、特に $k_s \simeq k_g$ の関係が成立する水素・ニッケル触媒系では、両推定式から得られる k_w の値の差が大きくなる。

さて、二つの理論式と実験値を比較検討してみると Fig. 5.5 から明らかなように、国井・鈴木らの新理論式が優れており、実験データとの一致もほぼ満足すべきものと云えよう。

充填層内の伝熱特性値を推定する場合に、国井らの理論式からも明らかなように 粒子の熱伝導度 k_s の値のとり方が重要になる。しかるに触媒粒子のように、多孔質でしかも金属化合物と担体の混合物である固体の熱伝導度を正確に予知することは困難を伴う。本章では流れを伴う場合の有効熱伝導度 k_e の値から静止時における有効熱伝導 k_e^0 の値を $Pe \rightarrow 0$ の極限として外挿して求め さらに矢木・国井の理論式から粒子の熱伝導度 k_s の値を推定するという間接的な方法を採用している。もしも 例えは Sehr¹³⁾ の方法によって k_s の値を直接測定すれば、理論に対する検証がより確実になるであろう。

§ 5.6 結 言

元充填層内の伝熱特性値を測定して、実験結果と矢木・国井らの理論式との比較検討を行なった。

有効熱伝導度 k_e については理論式と実験式はほぼ良好な一致を示した。これに反して壁境膜伝熱係数 h_w は、その測定が難しいこともあつて理論式とは若干相異しているが、 h_w に対する国井・鈴木らの新推定式は従来の矢木・国井の理論式を大きく前進させたものと考えられる。

水素・ニッケル-珪藻土系融媒系における伝熱特性の実験式は次のごとくである。これらの式は 反応時の伝熱特性値の計算に使用可能である。

$$k_e / k_g = 1.0 + 0.13 \quad Pr \cdot Re_p$$

$$k_w \cdot d_p / k_g = 0.5 + 0.068 \quad Pr \quad Re_p$$

第5章使用記号

| | |
|--|--------------------------------|
| $b_i = e^{-\pi x \xi_i^2} / \eta_i J_1(\xi_i)$ | { - } |
| c_p : 定圧比熱 | { kcal/kg·°C } |
| D : 反応管の内直径 | { cm }, { m } |
| d_p : 充填粒子径 | { mm }, { m } |
| G : 空管基準の質量速度 | { kg/m ² ·hr } |
| $h = h_w R_w / k_e$ | { - } |
| h_o : 総括伝熱係数 | { kcal/m ² ·hr·°C } |
| h_{rs} : 固体-固体間の輻射伝熱係数 | { kcal/m ² ·hr·°C } |
| h_{rv} : 流体-流体間の輻射伝熱係数 | { kcal/m ² ·hr·°C } |
| h_w : 壁境膜伝熱係数 | { kcal/m ² ·hr·°C } |
| h_w^o : 流れがない場合の壁境膜伝熱係数 | { kcal/m ² ·hr·°C } |
| k_e : 半径方向の有効熱伝導度 | { kcal/m·hr·°C } |
| k_e^o : 流れがない場合の有効熱伝導度 | { kcal/m·hr·°C } |
| k_{ew} : 壁近傍有効熱伝導度 | { kcal/m·hr·°C } |
| k_{ew}^o : 流れがない場合の壁近傍有効熱伝導度 | { kcal/m·hr·°C } |
| k_g : 流体熱伝導度 | { kcal/m·hr·°C } |
| k_s : 粒子熱伝導度 | { kcal/m·hr·°C } |
| L : 管軸方向の長さ | { cm }, { m } |
| $Pe = Pr \cdot Re_p = c_p d_p G / k_g$ | { - } |
| $Pr = c_p \eta / k_g$ | { - } |
| R : 半径方向の長さ | { cm }, { m } |
| \bar{R} : 代表反応速度 (オイ章参照) | { gr-mole/gr·hr } |
| $Re_p = d_p G / \eta$ | { - } |
| R_w : 反応管の内半径 | { cm }, { m } |
| T : 温度 | { °C } |
| t : 管壁基準の温度 ($t = T - T_w$) | { °C } |
| $x = L / R_w$ | |
| $y = R / R_w$ | |

| | | | |
|-----------------|---|---------------------------------|-----|
| α_N | : | (5.10) 式参照 | |
| α_w | : | (5.13) 式参照 | |
| α_v | : | (5.18) 式参照 | |
| ε | : | 空隙率 | [-] |
| ε_w | : | 壁近傍の空隙率 | [-] |
| κ | = | $k_e / G_{cp} R_w$ | [-] |
| λ^I | = | $4 \kappa t_0 / \alpha \bar{R}$ | [-] |
| ϕ | : | 文献 4) 参照 | |
| ϕ_w | : | 文献 3), 10) 参照 | |
| ϕ'_w | : | 文献 11) 参照 | |

第5章引用文献

- 1) 国井 : 化学工学, 26, 750 (1962)
- 2) 矢木、国井 : 化学工学, 18, 576 (1954), A.I. Ch. E Journal, 3, 373 (1957)
- 3) 矢木 国井 若尾 : Int. Heat Trans. Deve. IV 742 (1961)
- 4) 国井, Smith, J. M. : A I Ch. E Journal, 6, 71 (1960)
- 5) Ranz, W. E. : Chem. Eng. Progr., 48, 247 (1952)
- 6) 八田 前田 : 化学機械, 12, 56 (1948)
- 7) 矢木 国井 : A.I. Ch. E Journal, 6, 97 (1960)
- 8) Phillips, B. D., Leavitt, F. W., and Yoon, C. Y. : Chem Eng. Progr. Symposium Ser., 56, No. 30 219 (1960)
- 9) 大竹, 東稔 : 化学工学, 24, 156 (1960)
- 10) 矢木 国井 : Int. Heat Trans. Deve. IV. 750 (1961)
- 11) 鈴木 大淵 国井 : オ1回日本伝熱シンポジウム講演要旨集, No 7-2 p. 109 (1964)

12) 鈴木基之氏からの私信

13) Sehr, R., A : Chem. Eng. Sci. 9, 145 (1958)

第Ⅲ編 設計理論の実験的検証

オI編で提出した理論に対する実験的検討を行なう。先ずオ6章においては簡易モデル法の妥当性をベンゼンの水添反応の実験結果について検討を加える。

さらにオ7章では熱移動に対する反応係数の理論について検討を行なう。

第6章 簡易モデル法の実験的検証

§ 6.1 緒 言

オI章において 充填層触媒反応装置内の温度分布と濃度分布を比較的簡単な計算によって求める簡易モデル法を提出した。本章の目的は、その簡易モデル法を実験的に検討することにある。

反応装置の設計には 単に反応速度論的要素の他に熱および物質移動、流体力学的因子等についても充分考慮を払わねばならない。したがって設計法の妥当性を検証するには、系統的な実験データが必要になる。そこでオII編において、ベンゼンの水素反応を取り上げ微分型反応器を用いて見掛けの反応機構を検討して反応速度式を決定し、ついで、内径 50 mm の積分反応管内の温度ならびに濃度分布を詳細に測定した。さらに反応時の条件に接近した状態において触媒充填層内の有効熱伝導度 k_e および壁境界膜伝熱係数 k_w を測定して矢木 国井の理論式に準じた形の実験式を得た。

本章では、これらのデータを基にして、ベンゼンの水素反応管において 簡易モデル法による計算結果と実験結果の比較検討を行ない 同時に *Smith* 一派および *Wilson* らの実験結果についても検討を加えた。

さらに、*Smith*⁶⁾の有限差分法に従って電子計算機で計算を行ない、その結果をモデル法による計算および実験の結果と比較した。

§ 6.2 簡易モデル法による計算

6.2.1 ベンゼンの水素添加反応

簡易モデル法の具体的な計算順序は、すでにオ1章において、ベンゼンの水素反応を例題にとって説明した。ここではオ4章で行なったベンゼンの水素反応の実験結果に本法を適用し、計算値と実験値の比較検討を行なう。その時に使用する反応速度式と伝熱特性値はオII編の研究結果を使用する。

(1) 反応速度式と線図

C型触媒の反応速度式は

$$r = \frac{k K_H^3 K_B p_H^3 p_B}{(1 + K_H p_H + K_B p_B + K_C p_C)^4} \quad (6.1)$$

ここに、

$$\ln k = -\frac{12,100}{RT} + \frac{32.3}{R} \quad (6.2)$$

$$\ln K_H = \frac{15,500}{RT} - \frac{31.9}{R} \quad (6.3)$$

$$\ln K_B = \frac{11,200}{RT} - \frac{23.1}{R} \quad (6.4)$$

$$\ln K_C = \frac{8,900}{RT} - \frac{19.4}{R} \quad (6.5)$$

そしてモル比， $m=20, 30$ および 60 のときの反応速度線図が Fig. 3.13 の A, B, C に与えられてある。

(2) 伝熱特性値

C型ニッケル触媒と水素の系について行なった結果を使用する。

$$k_e/k_g = 1.0 + 0.13 Pr \cdot Re_p \quad (6.6)$$

$$h_w d_p/k_g = 0.5 + 0.068 Pr \cdot Re_p \quad (6.7)$$

計算に必要な数値を Table 6.1 に一括表示した。ただし、物性値は反応層の平均温度が 200°C であるとして算出した。伝熱特性値 k_e は全実験につきほぼ43前後の値になっているが、近似的に

Table 6.1 積分反応管の実験条件と計算に必要な数値 (ベンゼンの水素反応)
(物性値は 200°C , 1atm のときの値)

| NO. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| V [m^3/hr] | 7.5 | 7.5 | 6.0 | 6.0 | 3.0 | 3.0 |
| m [-] | 20 | 30 | 20 | 30 | 30 | 60 |
| G [$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$] | 1010 | 788 | 808 | 631 | 315 | 227 |
| Re_p [-] | 61.0 | 49.5 | 48.8 | 39.6 | 19.8 | 14.6 |
| Pr [-] | 0.354 | 0.376 | 0.354 | 0.376 | 0.376 | 0.447 |
| Pe [-] | 21.6 | 18.6 | 17.3 | 14.9 | 7.44 | 6.53 |
| C_p [$\text{kcal}/\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}$] | 1.439 | 1.740 | 1.439 | 1.740 | 1.740 | 2.260 |
| k_g [$\text{kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^{\circ}\text{C}$] | 0.202 | 0.221 | 0.202 | 0.221 | 0.221 | 0.236 |
| μ [$\text{kg}/\text{m} \cdot \text{hr}$] | 0.0497 | 0.0478 | 0.497 | 0.0478 | 0.0478 | 0.0467 |
| k_e [$\text{kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^{\circ}\text{C}$] | 0.770 | 0.756 | 0.657 | 0.650 | 0.435 | 0.437 |
| h_w [$\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^{\circ}\text{C}$] | 133 | 130 | 113 | 112 | 74.1 | 74.3 |
| h [-] | 431 | 430 | 430 | 431 | 426 | 425 |
| $\xi^2/2$ [-] | 1.85 | 1.85 | 1.85 | 1.85 | 1.85 | 1.85 |
| K [-] | 0.02119 | 0.02205 | 0.02260 | 0.02368 | 0.03175 | 0.03407 |
| α [$\text{gr} \cdot \text{hr} \cdot ^{\circ}\text{C}/\text{gr} \cdot \text{mole}$] | 1016.6 | 1077.6 | 1270.3 | 1345.7 | 2695.7 | 2880.0 |
| β [$\text{gr} \cdot \text{hr} / \text{gr} \cdot \text{mole}$] | 3.518 | 5.276 | 4.997 | 6.580 | 13.20 | 26.31 |

すべて $n = 5$ の線図を使用している。

簡易モデル法によって計算した温度分布と実験値の比較を Fig. 6.1 および Fig. 6.2 に示す。さらに反応率の比較を Fig. 6.3 に示した。全般に温度分布の計算値は測定値よりも低く、中心軸上の最高温度も 10°C 程度低い。管軸方向に進むにつれ、両者は接近して、触媒層出口近傍で、反応率が高くなる領域では、むしろ

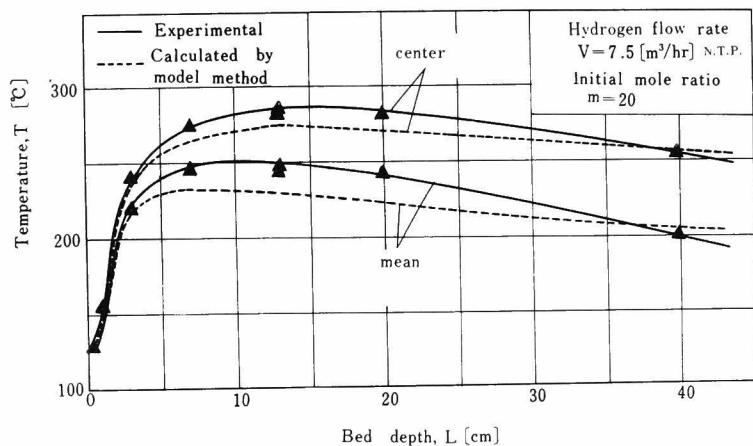


Fig.6.1-A

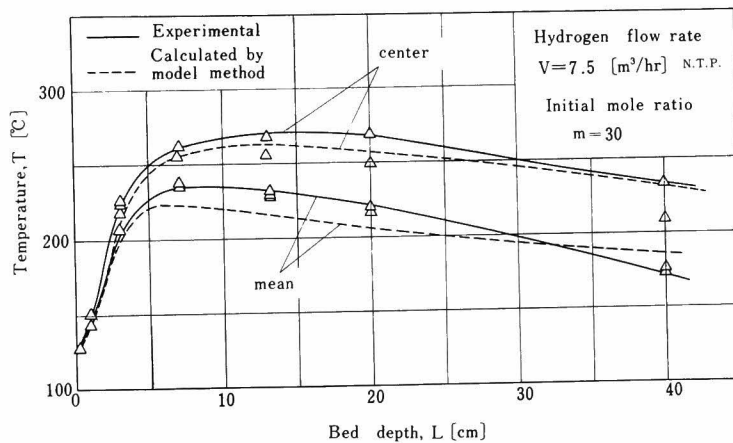


Fig.6.1-B

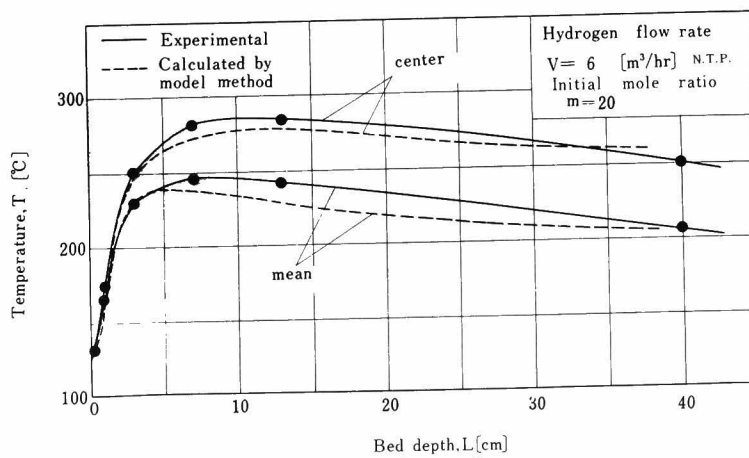


Fig.6.1-C

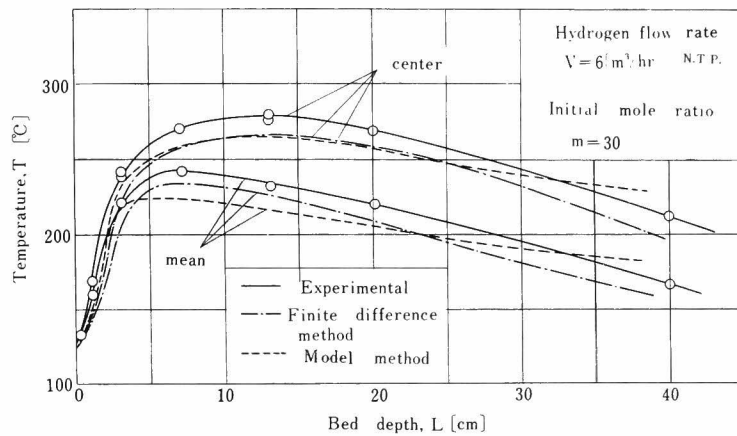


Fig.6.1-D

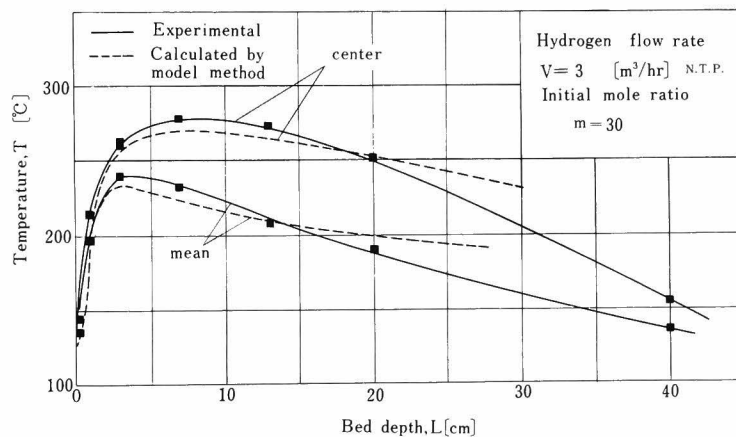


Fig.6.1-E

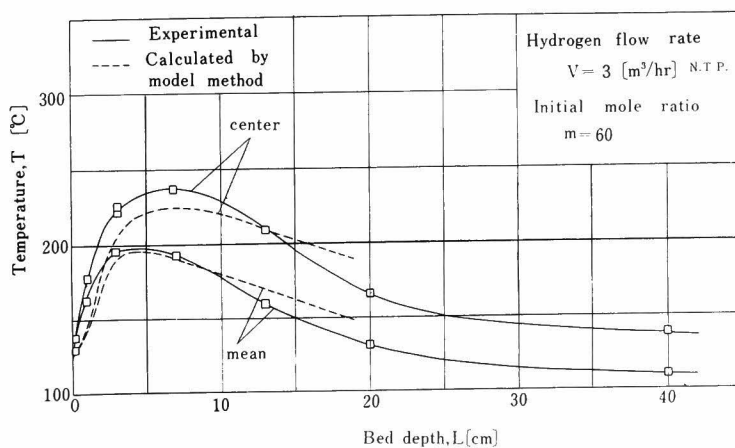


Fig.6.1-F

温度分布の実験値と計算値の比較—その1

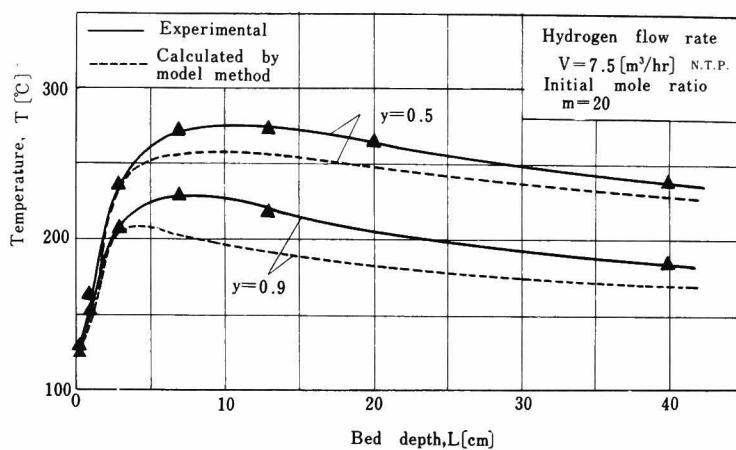


Fig. 6.2-A

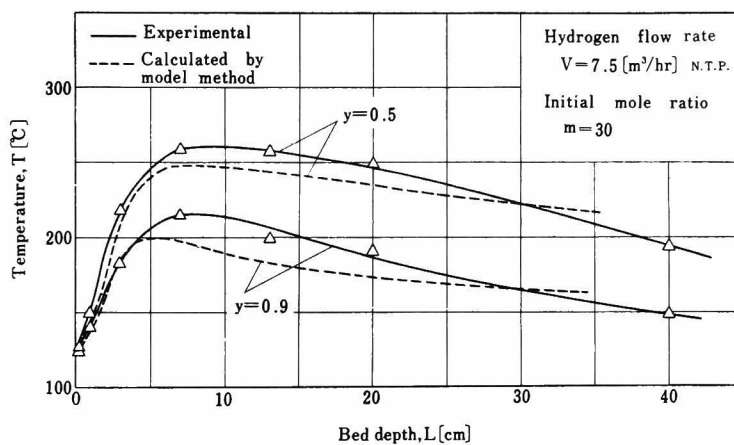


Fig. 6.2-B

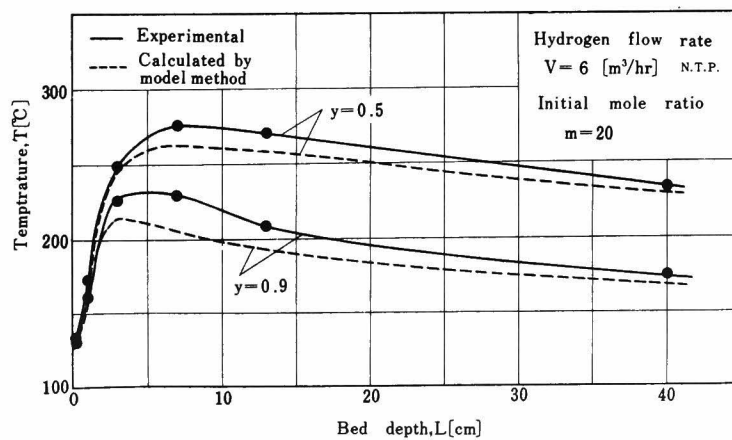


Fig. 6.2-C

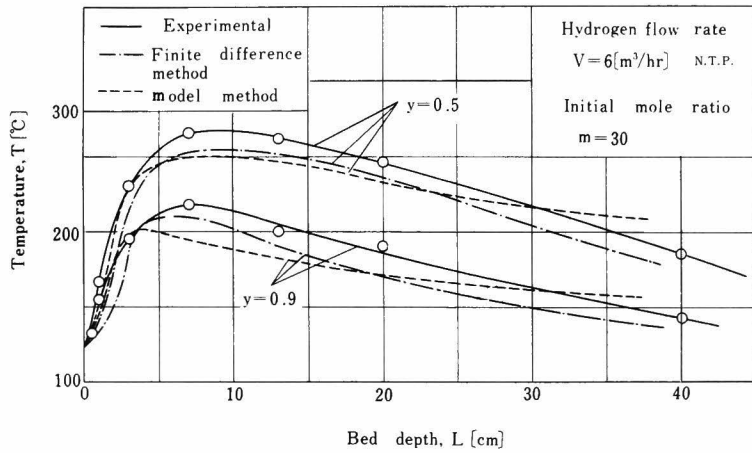


Fig.6.2-D

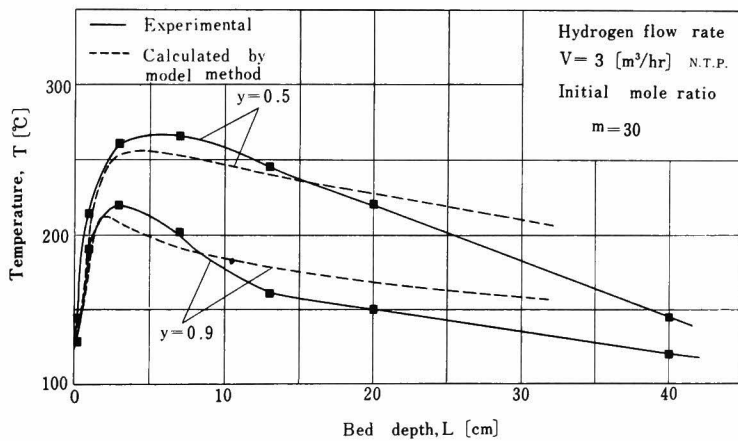


Fig.6.2-E

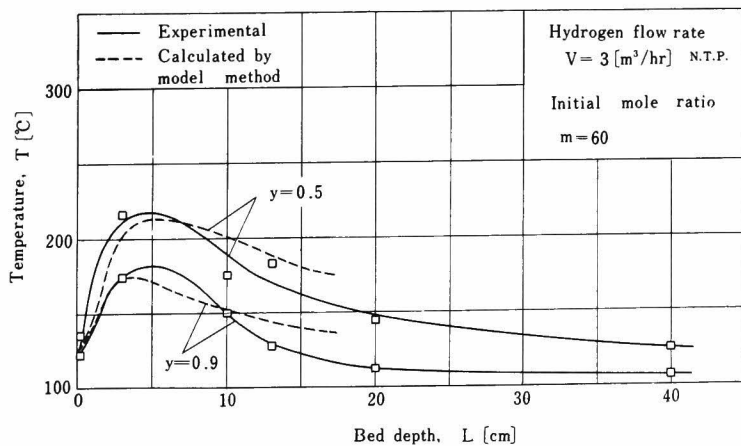


Fig.6.2-F

温度分布の実験値と計算値の比較—その2

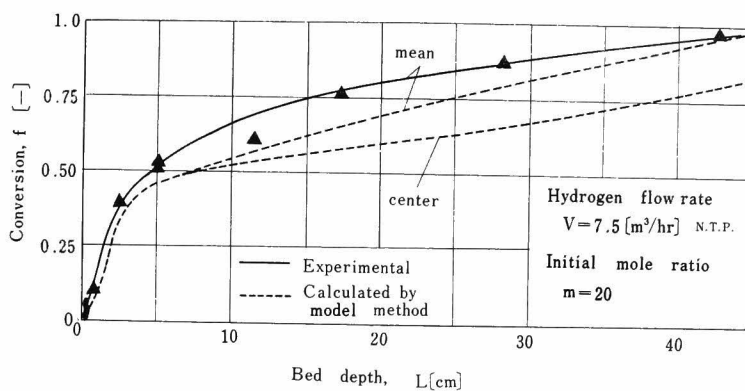


Fig. 6.3-A

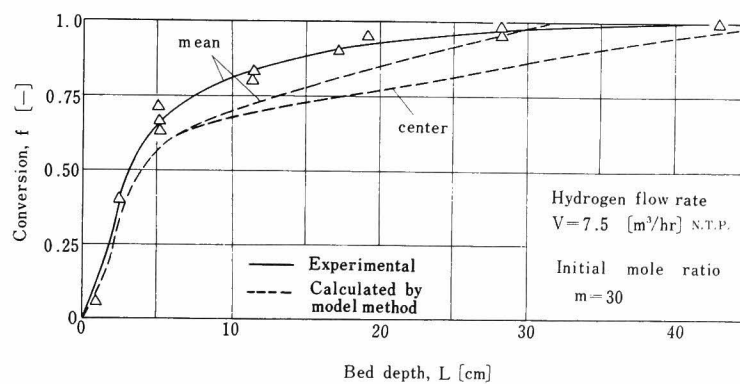


Fig. 6.3-B

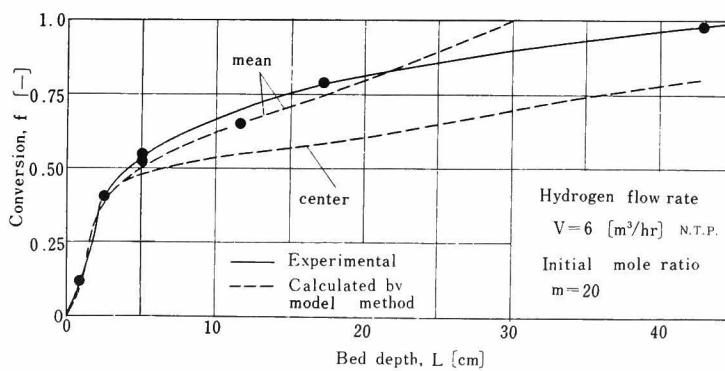


Fig. 6.3-C

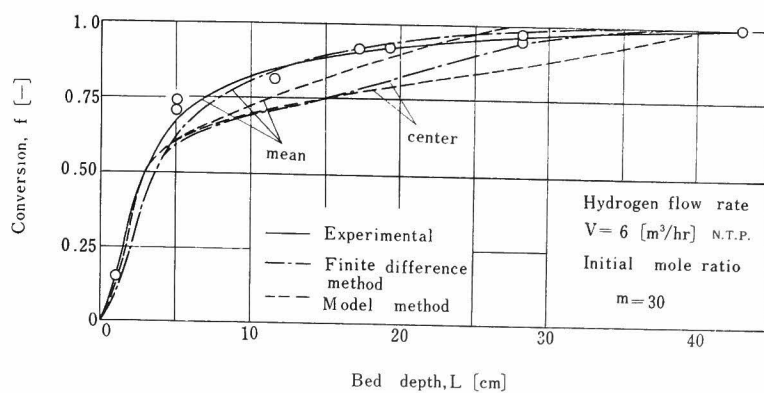


Fig. 6.3-D

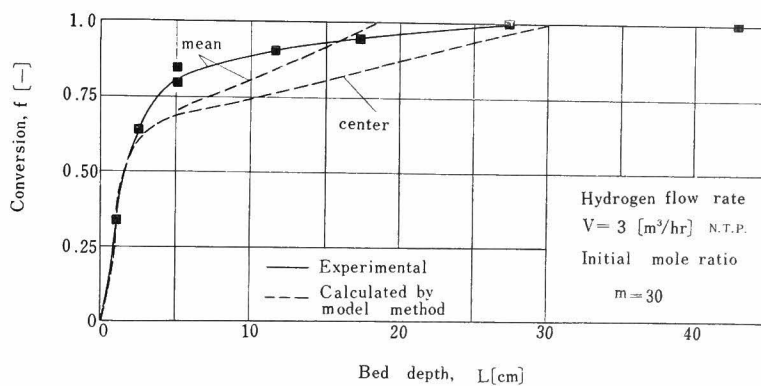


Fig. 6.3-E

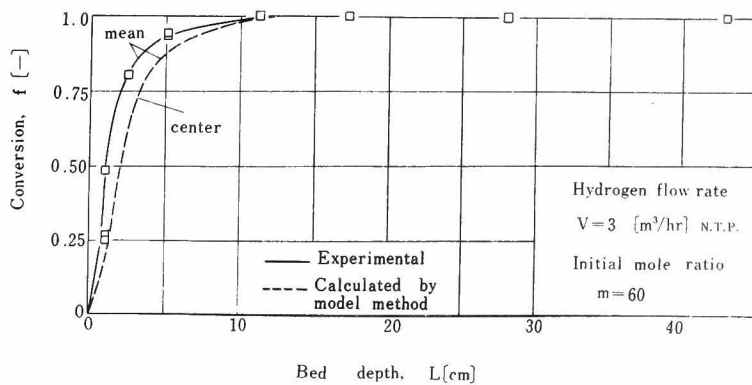


Fig. 6.3-F

計算値の方が測定値よりも大きくなっている。これに対しては種々な原因が考えられるが、その一つとして、計算に際して適用したオノ種モデルでは、入口から現在計算を進めている区間迄の反応速度が一定であるとするモデル反応管を想定しているために、算出される管軸方向の温度分布は全体に平坦な、つまり最高温度は実際よりも低く、逆に触媒層出口付近では高くなる傾向を持つことが大きな原因だろう。しかし、全体として、温度分布の計算値は実験値と良好な一致を示しているといえる。

一方、平均反応率については、反応層入口付近では計算値は実験値にかなり良く一致しているが、触媒充填層の中間領域では、計算値が低くなり、出口付近では計算値が実験値より高くなる傾向がみられる。その原因はやはり温度分布の場合と同じであろう。

計算結果によると、平均反応率、 f_m は入口付近では中心軸上の反応率、 f_c に比較して小さいが、中心軸温度が $220 \sim 240^\circ\text{C}$ 付近に達すると、両者の関係が逆転して平均反応率の方が大きくなっている。これは反応速度線図からも理解できるように中心軸温度が高くなり過ぎて、それより低い温度の管壁に近い部分の反応速度が大きくなり、中心軸近傍よりも反応が進行するためだろう。簡易モデル法では中心軸上と断面平均の反応率しか算出できず、反応率の半径方向分布が不明であるが、後述の Smith の有限差分法による計算結果から上の推測の妥当性が了解できる。
(Fig. 6.9 参照)

以上、6 種類の実験結果と簡易モデル法による計算結果を比較検討したが、全般的に云って、両者はほぼ満足すべき一致を示したと云える。

6.2.2 SO_2 の空気酸化反応

Schuler, Stallings and Smith¹⁾ は 2 インチの反応管内の白金-アルミナ触媒上で SO_2 の空気酸化の実験を行ない、層内

の温度分布と平均反応率を測定した。さらに、Bunnell, Smith
ら²⁾は同一反応管で伝熱特性値を求め 一方 Olson Smith ら³⁾
は反応速度を測定し、速度線図を作成している。ここでは上記の
Smith 一派の実験結果にモデル法を適用した結果を示す。

計算に必要な数値を Table 6.2 の S-350 および S-496 の欄
に表示する。S-350 の反応速度は Fig. 6.4 に与えられている。
本実験では反応速度は質量速度によって変化するから S-496
の場合には Fig. 6.4 は使用できない。有効熱伝導度 k_e ならび

Table 6.2 計算に用いた数値
(SO₂ の酸化反応とニトロベンゼンの水添反応)

| | S-350 ¹⁾ | S-496 ¹⁾ | W ⁵⁾ |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|
| 管 径 D_t [cm] | 5.08 | 5.08 | 3.00 |
| 触 媒 d_p [mm] | 3.18 × 3.18 | 3.18 × 3.18 | 4.76 × 4.76 [*] |
| 管壁温度 T_w | 197 [°C] | 190 [°C] | 428 [°K] |
| 入口温度 T_0 | 400 [°C] | 400 [°C] | 428 [°K] |
| 質量速度 G [kg/m ² ·hr] | 1710 | 2420 | 424 |
| Re_p [-] | 46.0 | 64.5 | 44.7 |
| k_e [kcal/m·hr·°C] | 0.345 | 0.493 | 1.30 |
| h_w [kcal/m ² ·hr·°C] | 145 | 163 | 302 |
| h_o [kcal/m ² ·hr·°C] | 37.8 ^{**} | 47.6 ^{**} | 150 |
| h [-] | 10.6 | 8.40 | 3.50 |
| Δf_c の設定 [-] | 0.10, 0.05 | 0.10, 0.05 | 0.10, 0.05 0.03, 0.02 |
| 反応速度 | 文献 3) | 文献 3) | 文献 5) |

* : K. B. Wilson 博士からの私信。

** : Bunnell et al²⁾ の実験データから計算した値。

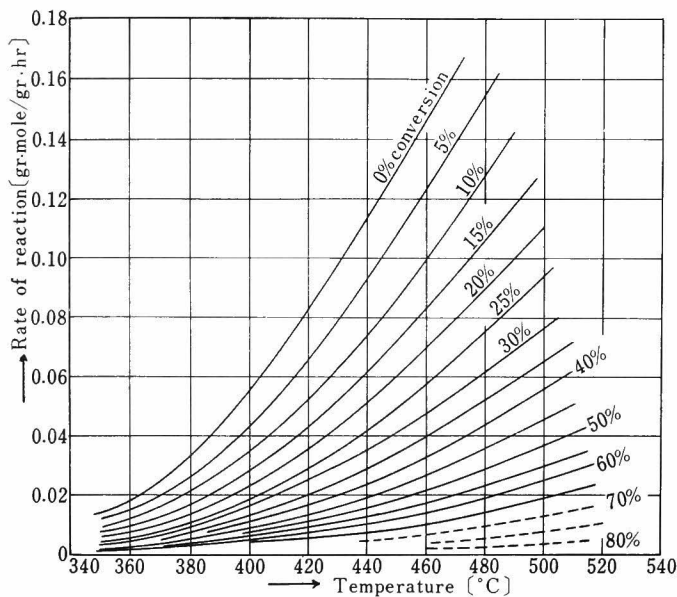


Fig.6.4

SO₂の酸化反応速度(質量速度 $G=1710 \text{ kg/m}^2 \text{ hr}$)

に壁境膜伝熱係数 h_w の値は Bunnell ら²⁾が行なった実験値をもとにして明島ら⁴⁾が解析して得た次の結果を用いた。

$$k_e/k_g = 4.5 + 0.076 Re_p \quad (6.8)$$

$$h_w d_p/k_g = 7.4 + 0.070 Re_p \quad (6.9)$$

$$(0 < Re_p < 100)$$

また、 ψ および ψ_y の算出にはオー種モデルの $h=10$ の線図を使用した。反応係数中の値は簡単のため一定として 総括伝熱係数 h_0 の値は Bunnell らのデータを整理して得た値を使っている。 $y=0.5$ および 0.8 の半径方向位置における温度を計算するときに必要な ψ_y の値は Fig 1.4 - D の $\lambda^I = \infty$ の曲線を近似的に使

用した。実際には、全区間にわたり、ほぼ $\lambda^I \cong 1$ 程度の値をとり、 $\lambda^I = \infty$ と近似するのは危険と考えられるが、各断面位置における Φ^I および Ψ_m^I を矢継ぎしてみると Fig. 6.5 が得られる。 $\lambda^I = \infty$ および $\lambda^I = 0$ の場合も同時に示した。

この図から明らかなように触媒層高さが $0 \sim 10$ (cm) の範囲内

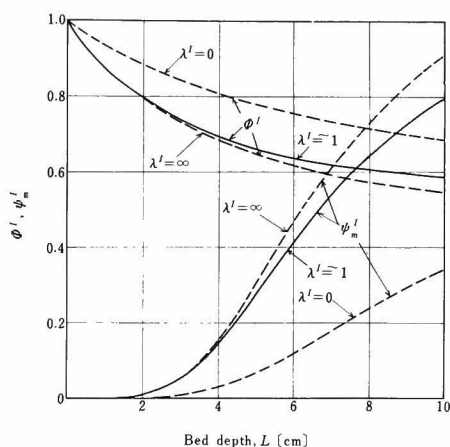


Fig.6.5

SO_2 の酸化反応管における Φ^I と Ψ_m^I の変化

では λ^I の値自身が 1 と ∞ では大きく相異なるが、これより読み取られる Φ^I および Ψ_m^I の値では殆んど差はなく、実質的に $\lambda^I = \infty$ と考えても大きな誤差は生じない。 Ψ_y^I についても Φ^I および Ψ_m^I とほぼ同じと考えられるから、 Ψ_y^I の値は近似的に $\lambda^I = \infty$ の曲線を用いることにする。

計算値と実験値の比較を Fig. 6.6 に示す。温度および反応率ともに、モデル法による計算値は実測値と良好な一致を示している。なお、他の質量速度に対する実験値についても比較検討を加えたが満足すべき結果を得た。

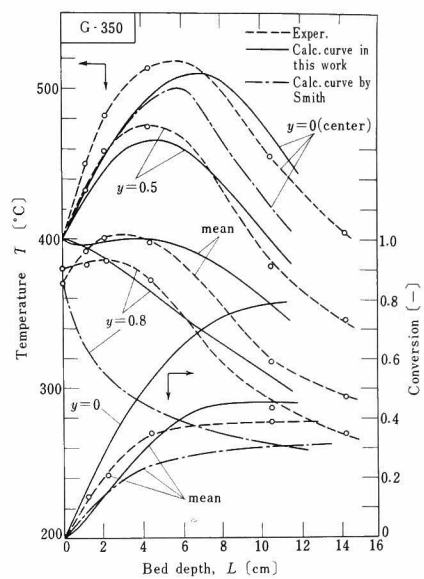


Fig.6.6-A

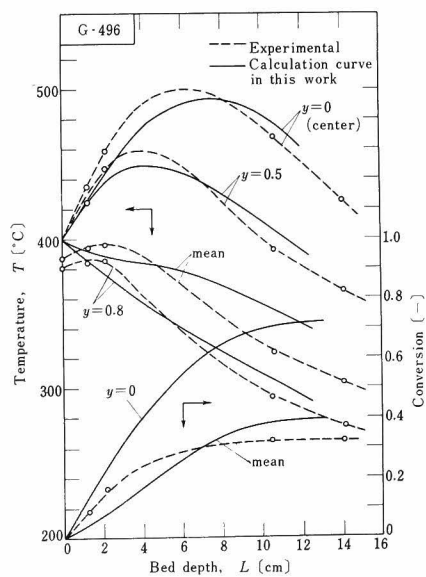


Fig.6.6-B

Smithらの実験値と計算値の比較

6.2.3 ニトロベンゼンの水素添加反応

Wilson⁵⁾ は内径 3 cm の反応管を用いニトロベンゼンの水素添加によるアニリン合成反応を行ない、中心軸上の温度を測定した。主な実験条件は Table 6.2 の W の欄に表示した。本法による計算結果との比較を Fig. 6.7 に示す。この図には Smith⁶⁾ が一次元的解法によって求めた計算結果も同時に示されている。

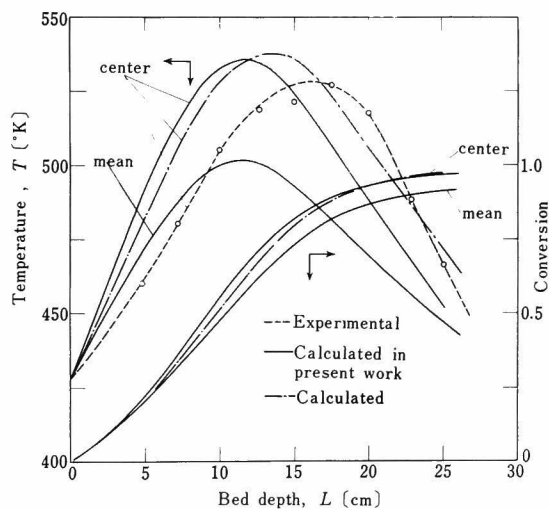


Fig. 6.7
Wilsonの実験値と計算値の比較

6.2.4 温度分布の相似性の仮定に対する検討

以上、最も簡単なオ1種モデルを使用して、水素反応と酸化反応とについて計算値と実験値の比較を行なったところ、工学上の精度としてはほぼ満足すべき結果を得た。これは本設計法の妥当性を実証するものといえる。しかし解法の基礎になる仮定そのものについても実験的裏付けが与えられねばならない。とくに、オ1章において新しく導かれた温度分布の相似性の仮定(仮定5))

については反省してみる必要がある。この仮定は第2章の反応係数の理論においても重要な基礎事項である。

Schuler らによる実験では 6.22 で述べたように $\lambda^I = 4\pi t_0 / \alpha \bar{R}$ が大きくて近似的に無限大とみなして差支えない条件下にある。すなわち、反応速度が相対的に非常に小さく、反応を伴わない状態をモデルとして選択し、その場合の ψ^I , ψ^I を使用して計算したことになる。ゆえにこの場合に相似性の仮定 5) が妥当か否かを検討するには、実際に反応を伴う場合の任意の軸方向位置における半径方向の温度分布と、反応を伴わず、かつその他の物理的条件は全然変わらないモデル反応管の同一断面の温度分布が幾何学的に相似になっているかどうかを検討すればよい。幸い、上の条件を満たす実験を Smith ら⁶⁾が行なっている。Fig. 6.8 に実線で示したのが反応を伴うときの温度分布であり、

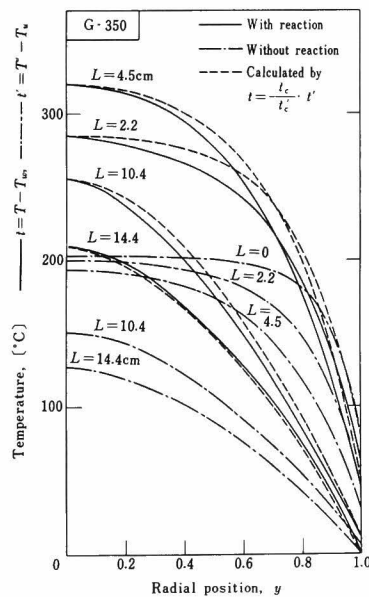


Fig. 6.8
温度分布の相似性の仮定に対する検証

鎖線は純粹の伝熱現象のみによる分布であつて この場合は、これがモデル反応管の温度分布になる。実線は同一断面において両者の温度分布が幾何学的な相似関係にあるとして、次式に従つて計算した値を示している。

$$t = \frac{t_c}{t'_c} \cdot t' \quad (6.10)$$

ここに t' はモデル反応管の温度（鎖線）であり、 t は実際の反応管の温度（実線）である。添字 c は中心軸上の値を示している。実線と実線を比較してみると、反応層全域にわたり、両者はよく一致しており、実際の反応管とモデル反応管の半径方向温度分布の間に相似性の関係がかなりの精度で成立していることがわかる。これにより仮定5) の妥当性が実験的に確認されたといえる。

もつとも、これによつて相似性の仮設が常に正しいとは結論できないが、仮定に対する信頼性の一つの根拠にはなるだろう。

§ 6.3 Smithの有限差分法による計算

6.3.1 計 算 法

Smithらによつて提案された有限差分法は基礎方程式(1.1)および(1.2)式を有限差分方程式に還元して、逐次計算によつて解こうとする方法である。ここではSmithの方法⁶⁾に従い、KDC-I電子計算機を使用して計算を行なつた結果を実験結果ならびに簡易モデル法による計算と比較検討する。

いま 反応管半径 R_w を w 等分、融媒充填層高さ L_f を l 等分して、それぞれの間隔を ΔR , ΔL とすると

$$\left. \begin{aligned} R &= (\Delta R) \cdot m, \quad m = 0, 1, 2, \dots, w \\ L &= (\Delta L) \cdot n, \quad n = 0, 1, 2, \dots, l \end{aligned} \right\} \quad (6.11)$$

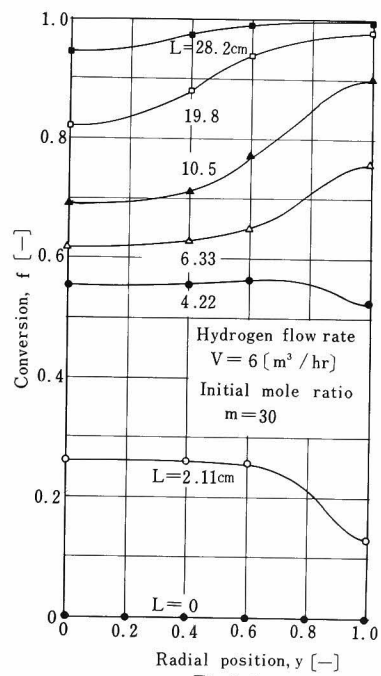


Fig. 6.9
 有限差分法によって計算した反応率
 の半径方向分布

となる。両辺を R_w で割って、格子矢向の無次元化された間隔を、 $\Delta y, \Delta x$ とすると、(6.11) 式は

$$\left. \begin{aligned} y &= m \cdot \Delta y \quad \text{-----}, \quad m = 0, 1, \text{-----}, w \\ x &= n \cdot \Delta x \quad \text{-----}, \quad n = 0, 1, \text{-----}, l \end{aligned} \right\} \quad (6.12)$$

となる。すると、触媒層は等間隔に配列された矩形状の格子矢に分割される。格子矢 $[m, n]$ の温度を $t_{m,n}$ で表わすことにする。これは矢 $(m \cdot \Delta y, n \cdot \Delta x)$ における温度を示す。

基礎方程式 (1.1)' の各微係数を次の差分式で近似すると、つぎの各式を得る。

$$\frac{\partial t}{\partial x} = \frac{t_{m,n+1} - t_{m,n}}{\Delta x} \quad (6.13)$$

$$\frac{\partial t}{\partial y} = \frac{t_{m+1,n} - t_{m,n}}{\Delta y} \quad (6.14)$$

$$\frac{\partial^2 t}{\partial y^2} = \frac{t_{m+1,n} - 2t_{m,n} + t_{m-1,n}}{(\Delta y)^2} \quad (6.15)$$

(1.1)' の反応項の αr の値は軸方向位置 n 矢から $(n+1)$ 矢の算術平均値をとると、

$$\alpha r = \frac{(r_{m,n} + r_{m,n+1})}{2} \cdot \alpha \quad (6.16)$$

で表わせる。

なお、中心軸では $(1/y)(\partial t / \partial y)$ は不定となるので、

$$\lim_{y \rightarrow 0} \frac{1}{y} \cdot \frac{\partial t}{\partial y} = \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} \quad (6.17)$$

とにおいて、微分方程式を变形する必要がある。

反応率 r に対する基礎式 (1.2)' 式の各微係数についても、 t と同様な取扱いが可能であり、(1.1)', (1.2)' 式を有限差分方程式に変形したのが (6.20) ~ (6.25) の各式である。^{6,7)} 差分式は

(1) 中心軸, (2) 中心軸と管壁を除いた任意の半径位置, (3) 管壁
と三つの領域に対して、それぞれ異なった形になる。

ただし、 M, N はそれぞれ熱移動、物質移動に対するモジエラス
と呼ばれる、次の式で定義された無次元数である。

$$M = \frac{(\Delta y)^2}{\kappa \cdot \Delta x} \quad (6.18)$$

$$N = \frac{(\Delta y)^2}{\delta \cdot \Delta x} \quad (6.19)$$

(1) 中心軸 : $y = 0$ ($m = 0$)

$$t_{0,n+1} = \frac{1}{M} \left\{ (M-4)t_{0,n} + 4t_{1,n} \right\} + \frac{1}{2} \alpha \Delta x (r_{0,n} + r_{0,n+1}) \quad (6.20)$$

$$f_{0,n+1} = \frac{1}{N} \left\{ (N-4)f_{0,n} + 4f_{1,n} \right\} + \frac{1}{2} \beta \Delta x (r_{0,n} + r_{0,n+1}) \quad (6.21)$$

(2) 半径方向位置 : $y = m(\Delta y)$ ($1 \leq m \leq w-1$)

$$t_{m,n+1} = \frac{1}{M} \left\{ \left(1 + \frac{1}{m}\right) t_{m+1,n} + \left(M-2 - \frac{1}{m}\right) t_{m,n} + t_{m-1,n} \right\} + \frac{1}{2} \alpha \cdot \Delta x (r_{m,n} + r_{m,n+1}) \quad (6.22)$$

$$f_{m,n+1} = \frac{1}{N} \left\{ \left(1 + \frac{1}{m}\right) f_{m+1,n} + \left(N-2 - \frac{1}{m}\right) f_{m,n} + f_{m-1,n} \right\} + \frac{1}{2} \beta \cdot \Delta x (r_{m,n} + r_{m,n+1}) \quad (6.23)$$

(3) 管 壁 : $y = 1$ ($m = w$)

$$t_{w,n+1} = \frac{t_{w-1,n+1}}{1 + h \Delta y} \quad (6.24)$$

$$f_{w,n+1} = \frac{1}{N} \left\{ \left(2 + \frac{1}{w}\right) f_{w-1,n} + \left(N-2 - \frac{1}{w}\right) f_{w,n} \right\} + \frac{1}{2} \beta \cdot \Delta x (r_{w,n} + r_{w,n+1}) \quad (6.25)$$

計算は、境界条件として与えられている 反応管入口における温度、反応率分布の値、 $t_{m,0}, f_{m,0}$ を出発点として増分 Δx に対応する $t_{m,1}, f_{m,1}, t_{m,2}, f_{m,2}, \dots$ を改良型の Euler 法によって逐次算出していく。

Smith らの方法で実際に計算を行なうときには、数値計算の安定性の問題に注意しなければならない。その場合に熱移動に対するモジユラス M の値の選び方が重要になる。しかし、(1.1') および (1.2') 式のような非線型でしかも変数係数の連立偏微分方程式に差分法を適用した場合の解の収束性と安定性に対する一般的な理論は未だ発表されていない。そこで数値計算の際に M の値を変えた計算を行ない、適当な値を選択せねばならないのが現状である。

6.3.2 ベンゼンの水添反応

$V=6$, $m=30$ の実験に適用した計算を次に示す。計算式は (6.20) から (6.25) 式までを使用し、熱移動に対するモジユラス、 $M=4$ とし、半径方向の分割数、 $w=10$ とした。また平均温度 t_m と平均反応率 f_m の計算はシンプソン法により数値積分した。

計算に必要な諸係数はモデル法の場合と同じものを用いたが、反応速度式は第3章で述べた次の近似式を用いて、計算時間を節約した。

$$r = \frac{1.05 \times 10^{-20} \exp\left(\frac{2.289 \times 10^4}{T}\right)}{\left\{ 1 + 1.19 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{7.87 \times 10^3}{T}\right) \right\}^4} (1-f) \quad (6.26)$$

反応速度を上式によって近似するための誤差は5%以内である。また、拡散係数 D_e は Bernard & Wilhelm⁹⁾ の線図から、

$$(Pe)_m = \frac{d_p u}{D_e} = 11$$

これから $D_e = 0.86 \text{ (m}^2/\text{hr)}$

さらに $S = 0.01083 \text{ (-)}$

を得た。Table 6.3 に計算に使用した数値を一括表示してある。

Table 6.3 Smith の有限差分法による計算に用いた数値

(ベンゼンの水添反応、 $V=6$, $m=30$ の場合)

| 記号 | 数値 |
|--------------------|---------|
| 半径方向分割数, w (-) | 10 |
| 熱移動モジュラス, M (-) | 4.0 |
| 物質移動モジュラス, N (-) | 8.753 |
| 半径方向の格子点間の距離 | |
| Δy (-) | 0.10 |
| ΔR (cm) | 0.5 |
| 軸方向の格子点間の距離 | |
| Δx (-) | 0.10557 |
| ΔL (cm) | 0.2637 |

Fig. 6.1-D と Fig. 6.2-D に有限差分法による温度分布の計算結果を鎖線で記し、モデル法ならびに実験結果との比較を示してある。反応率分布については Fig. 6.3-D に示してある。

有限差分法による計算値は実験値とよい一致を示しており、温度分布についてはモデル法と大差ないが、平均反応率についてはモデル法よりも優れた結果を示している。

6.3.3 SO_2 の酸化反応

Smith はさきに述べた Schuler らの実験に有限差分法を適用した結果をその著書⁶⁾に報告している。それを Fig. 6.5-A に鎖線

で示した。このとき *Smith* は電子計算機を使用したのではなく、普通の手計算で結果を出している。この SO_2 の酸化反応の例では、温度および反応率分布ともに、有限差分法よりも簡易モデル法による計算値の方が実験結果に近い。

§6.4 結 言

オノ章で提出した簡易モデル法を主にベンゼンの水添反応に適用して実験的に検討したところ、工学的には十分な精度を有することが明らかになった。

さらに *Smith* らによって提案された有限差分法による計算結果を簡易モデル法のそれと比較したところ、両者はほとんど互に一致したことから、モデル法が近似解法として充分信頼できることが明らかになった。

〔附 記〕 本章の主な内容は化学工学協会28年会で講演発表⁽¹⁾したものである。

第6章使用記号

| | | |
|---------------------|--------------------------|------------------------------|
| c_p | : 定圧比熱 | ($kcal/kg \cdot ^\circ C$) |
| De | : 半径方向有効拡散係数 | (m^2/hr) |
| d_p | : 粒子径 | (mm), (m) |
| f | : 着目成分の反応率 | (-) |
| f_c | : 管中心軸上の反応率 | (-) |
| f_m | : 管断面における平均反応率 | (-) |
| $f_{m,n}$ | : 格子点 (m, n) における反応率 | (-) |
| G | : 質量速度 | ($kg/m^2, hr$) |
| ΔH | : 反応熱 | ($cal/gr\text{-mole}$) |
| $h = h_w R_w / k_e$ | | (-) |

| | | |
|------------|---|--|
| h_w | : 壁境界膜伝熱係数 | $\{ \text{kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C} \}$ |
| K | : 吸着平衡定数 | $\{ 1/\text{atm} \}$ |
| k | : 速度定数 | $\{ \text{gr-mole/gr} \cdot \text{hr} \}$ |
| k_e | : 半径方向の有効熱伝導度 | $\{ \text{kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C} \}$ |
| k_g | : 流体熱伝導度 | $\{ \text{kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C} \}$ |
| L | : 管軸方向の長さ | $\{ \text{cm} \}, \{ \text{m} \}$ |
| M | : 熱移動に対するモジュラス, $M = (\Delta y)^2 / \kappa \cdot \Delta x$ | $\{ - \}$ |
| M_{av} | : 流体の平均分子量 | $\{ \text{kg/kg-mole} \}$ |
| m | : 反応層入口におけるベンゼンに対する水素のモル比 | $\{ - \}$ |
| m | : 半径方向の分割数の番号 | $\{ - \}$ |
| N | : 物質移動に対するモジュラス, $N = (\Delta y)^2 / \delta \cdot \Delta x$ | $\{ - \}$ |
| n | : 軸方向の分割数の番号 | $\{ - \}$ |
| Pe | $= Pr \cdot Re_p = c_p d_p G / k_g$, ペクレ数 | $\{ - \}$ |
| Pr | $= c_p \eta / k_g$, プラントル数 | $\{ - \}$ |
| p | : 分圧 | $\{ \text{atm} \}$ |
| R | : 半径方向の長さ, | $\{ \text{cm} \}, \{ \text{m} \}$ |
| \bar{R} | : 代表反応速度 | $\{ \text{gr-mole/gr} \cdot \text{hr} \}$ |
| Re_p | $= G d_p / \eta$, レイノルズ数 | $\{ - \}$ |
| R_w | : 反応管の内半径 | $\{ \text{cm} \}, \{ \text{m} \}$ |
| r | : 反応速度 | $\{ \text{gr-mole/gr} \cdot \text{hr} \}$ |
| $r_{m,n}$ | : 格子点 (m, n) における反応速度 | $\{ \text{gr-mole/gr} \cdot \text{hr} \}$ |
| T | : 温度 | $\{ ^\circ\text{C} \}, \{ ^\circ\text{K} \}$ |
| t | : 壁基準の温度 ($t = T - T_w$) | $\{ ^\circ\text{C} \}$ |
| t' | : モデル反応管の温度 ($t' = T' - T_w$) | $\{ ^\circ\text{C} \}$ |
| u | : 線速度 | $\{ \text{m/hr} \}$ |
| w | : 半径方向の分割数 | $\{ - \}$ |
| α | $= L / R_w$ | $\{ - \}$ |
| Δx | : 管軸方向の格子点の間の無次元距離, $\Delta x = \Delta L / R_w = (\Delta y)^2 / M \kappa = \frac{1}{w^2 M \kappa}$ | $\{ - \}$ |
| y | $= R / R_w$ | $\{ - \}$ |

| | | |
|-------------|--|--|
| Δy | : 半径方向の格子点間の無次元距離, $\Delta y = \Delta R / R_w = 1/w$ | $[-]$ |
| y_0 | : 反応層入口における着目成分のモル分率 | $[-]$ |
| α | $= \beta_B (-\Delta H) R_w / G_{cp}$ | $[gr \cdot hr \cdot ^\circ C / gr \cdot mole]$ |
| β | $= \beta_B M_{av} R_w / G_{y_0}$ | $[gr \cdot hr / gr \cdot mole]$ |
| δ | $= De \beta_f / G R_w$ | $[-]$ |
| η | : 流体粘度 | $[kg / m \cdot hr]$ |
| κ | $= k_e / G_{cp} R_w$ | $[-]$ |
| λ^I | $= 4 \kappa t_0 / \alpha \bar{R}$ | $[-]$ |
| ρ_B | : 触媒層の見掛け密度 | $[kg / m^3]$ |
| ρ_f | : 流体密度 | $[kg / m^3]$ |
| Φ^I | : 過渡的補正係数 (オ1種モデル) | $[-]$ |
| ϕ^I | : 反応係数 (オ1種モデル) | $[-]$ |
| ψ^I | : 温度比 (オ1種モデル) | $[-]$ |

第6章引用文献

- 1) Schuler, R.W., Stallings, V. P., and Smith, J.M.:
Chem. Eng. Progr., Symposium Ser., 48,
No. 4, 19 (1952)
- 2) Bunnell, D. G., Irvin, H. B., Olson, R. W., and
Smith, J. M.: Ind. Eng. Chem., 41, 1977
(1949)
- 3) Olson, R. W., Schuler R. W., and Smith, J. M.:
Chem. Eng. Progr., 46, 614 (1950)
- 4) 明島, 久保田: 「最近の反応工学」, p. 81 槇書店 (1959)
- 5) Wilson, K. B.: Trans. Instn, Chem Engs.,
(London), 24, 77 (1946)
- 6) Smith, J. M.: "Chemical Engineering Kinetics",
Mc Graw-Hill, N. Y. (1956)

- 7) Walas, S M : " Reaction Kinetics for Chemical Engineers", McGraw-Hill, N. Y., (1959)
- 8) Lapidus, L. : " Digital Computations for Chemical Engineers," McGraw-Hill, N. Y., (1962)
- 9) Bernard, R A., and Wilhelm, R. H : Chem. Eng. Progr., 46, 233 (1950)
- 10) 橋本, 種田, 堀口, 永田, : 「化学工学協会第28年会講演要旨集」, p. 105 (1963)

第7章 反応係数 ϕ の実験的検証

§ 7.1 緒 言

オ2章において、触媒充填層の総括伝熱係数 h_o に対する反応熱の影響について論じ、反応係数 ϕ の概念を導入した。そして温度分布の幾何学的相似性の仮説を基礎にして、 ϕ の大きさを推定する近似法を提案した。

この反応係数 ϕ は簡易モデル法において、重要な値になる。さてオ6章において、ベンゼンの水添反応を取上げ、モデル法の有用性を立証したことから、当然その計算過程で用いた反応係数 ϕ の概念とその推定法の妥当性も明らかになったと考える。さらに本章ではオ2章の理論それ自身の信頼性を確認するために、オ4章で述べたベンゼンの水添反応の実験結果を用いて、解法を直接検討した。

§ 7.2 計 算 法

7.2.1 理論の概要

総括伝熱係数 h_o に対する反応熱の影響を定量化するために反応係数 ϕ を次式で定義した。

$$\phi = \frac{\left(\frac{h_o R_w}{k_e} \right)}{\frac{\xi_1^2}{2}} \quad (7.1)$$

ここに、分母の $\xi_1^2/2$ は反応のない場合の $(h_o R_w / k_e)$ の漸近値である。今仮想的なモデル反応管の概念を導入して、実際の反応管との間に半径方向温度分布について幾何学的相似性の仮定を承認すると、次の関係が成立する。

$$\phi_{real \text{ reactor}} = \phi_{model \text{ reactor}} \quad (7.2)$$

さて、モデル反応管として、最も簡単なオ1種モデルを採用すると ϕ_{model} は (7.3) 式によって算出できる。

$$\phi_{model}^I = \frac{4}{\xi_1^2} \cdot \frac{\left[\lambda^I \sum_{i=1}^{\infty} a_i + \left\{ 1 - \sum_{i=1}^{\infty} a_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right)^2 \right\} \right]}{\left[\lambda^I \sum_{i=1}^{\infty} a_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right)^2 + \left\{ \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{h} \right) - \sum_{i=1}^{\infty} a_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right)^4 \right\} \right]} \quad (7.3)$$

この式は λ^I , Kx および h の関数であつて、Fig. 2.4 に $h = 2.5, 10$ および ∞ における ϕ^I の線図が与えられてある。 Kx と h はオ5章において決定した h_e ならびに h_w の実験式 (5.11) と (5.14) 式から計算できる。パラメータ λ^I の値は次式から計算できる。

$$\lambda^I = \frac{4Kt_0}{\alpha \bar{R}} = \frac{4\beta Kt_0}{\alpha R_w} \cdot \frac{1}{(df_m/dL)} \quad (7.4)$$

これに対して、実際の反応管における ϕ_{real} は次のようにして算出できる。管断面内の平均温度 t_m と平均反応率 f_m に対する基礎式は (1.27), (1.28) 式となる すなわち

$$-\frac{dt_m}{dx} - \frac{2h_0}{G_{cp}} t_m + \alpha r_m = 0 \quad (7.5)$$

$$-\frac{df_m}{dx} + \beta r_m = 0 \quad (7.6)$$

上の二つの式から r_m を消去して、適当に変形すると、実際の反応管に対する ϕ_{real} は次式で与えられる。

$$\phi_{real} = \frac{\frac{R_w}{2K} \left(\frac{\frac{\alpha}{\beta} \frac{df_m}{dL} - \frac{dt_m}{dL}}{t_m} \right)}{\xi_1^2 / 2} \quad (7.7)$$

ゆえに、Fig. 7.1 に示すように 反応管内の温度と濃度分布から t_m と f_m を管軸方向に矢綴して、それらの分布曲線を図上微分することによって、 dt_m/dL , df_m/dL を算出すると実験反応管に対する反応係数 ϕ_{real} が求まる。

一方 ϕ_{model}^I の値はまず Fig. 7.1 から計算した (df_m/dL) の値を (7.4) 式に代入して λ^I の値を算出しておき (7.3) 式か Fig. 2.4 を用いて計算できる。本章の目的は上記の方法に従って ϕ_{real} と ϕ_{model}^I を算出し 両者を比較することによって、オ2 章で提出した反応係数の概念およびその近似計算法の妥当性を検討することにある。

7.2.2 計算例

具体的に ϕ の計算法を示すために $v = 7.5 \text{ [m}^3/\text{hr]} \text{ (N.T.P.)}$, $m = 20$ の実験を取り上げて説明する。この場合の平均温度ならびに平均反応率の分布曲線は Fig. 7.1 に示されており、計算に必要な数値も Table 6.1 にまとめられている。

(1) ϕ_{model}^I の計算

ϕ_{model}^I の値を算出するには、 h , κx および λ^I の値が必要である。

$L = 8 \text{ [cm]}$ における ϕ_{model} の値を算出する。

Table 6.1 から

$$h = \frac{h_w R_w}{k_e} = 4.31 \quad [-]$$

$$\kappa x = 0.02119 \frac{L}{R_w} = \frac{(0.02119)(8)}{(2.5)} = 0.0678 \quad [-]$$

$$\begin{aligned} \lambda^I &= \frac{4\beta\kappa t_0}{\alpha R_w} \cdot \frac{dL}{df_m} = \frac{(4)(3.518)(0.02119)(2.5)}{(1016.6)(2.5)} \cdot \frac{dL}{df_m} \\ &= 0.002933 \cdot \frac{dL}{df_m} \quad [-] \end{aligned}$$

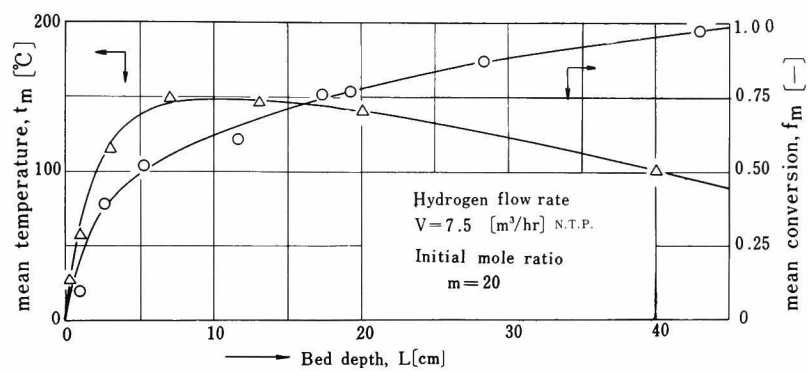


Fig. 7.1

平均温度および平均反応率の軸方向分布

ただし、 dL/df_m の単位は $[cm]$ である。
 さて Fig. 7.1 の $L = 8 [cm]$ の所で図上微分を行なうと、

$$\left(\frac{df_m}{dL}\right)_{L=8} = 0.0242 \quad [1/cm]$$

$$\therefore \lambda^I = 0.002933 / 0.0242 = 0.121 \quad [-]$$

反応係数 ϕ^I の線図は $h = 2, 5, 10$ および ∞ に対してしか与えられていないので、 $h = 4.31$ においては、 $h = 2$ と $h = 5$ の線図から得た値を基にして比例配分により、近似値を求めた。

$\phi_{model}^I (\lambda^I = 0.2248, KX = 0.0678 : h = 4.31) = 1.31 [-]$
 同じ方法によって、任意の軸方向位置 L における ϕ_{model}^I の値が算出できる。それを Fig. 7.2-A に実線で示した。

(2) ϕ_{real} の計算

Fig. 7.1 から df_m/dL 同様に dt_m/dL の値を図上微分して求め、それらの数値を (7.7) 式に代入すればよい。

$h = 4.31$ における $\varepsilon_1^2/2$ の値は Fig. 2.3 の $\lambda^I = \infty$ の線から、

$$\varepsilon_1^2/2 = 1.85$$

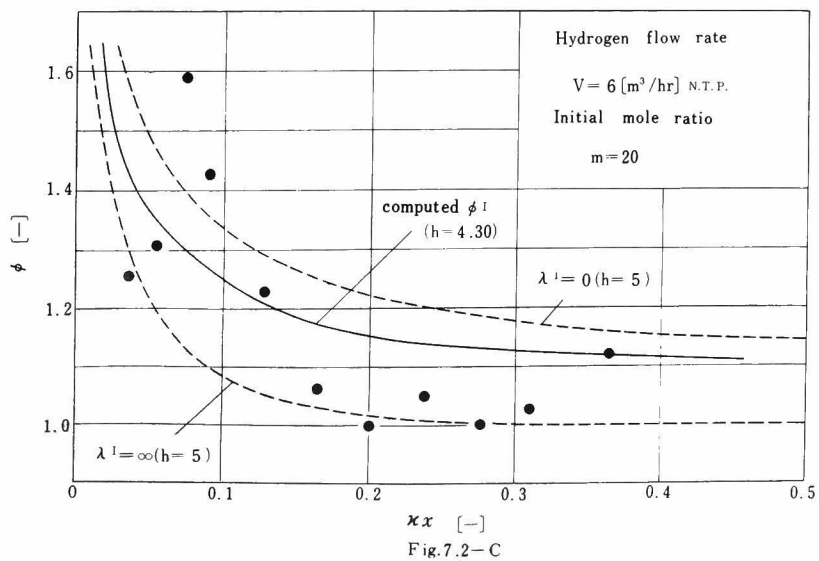
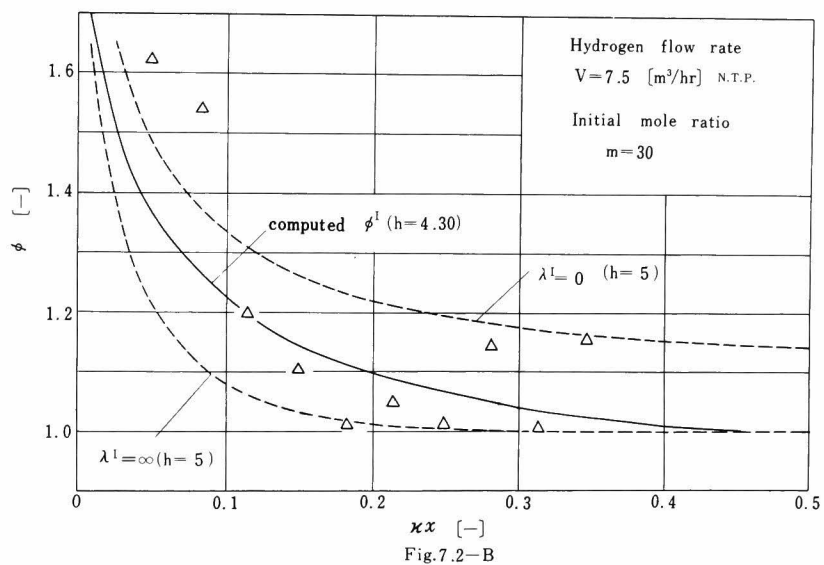
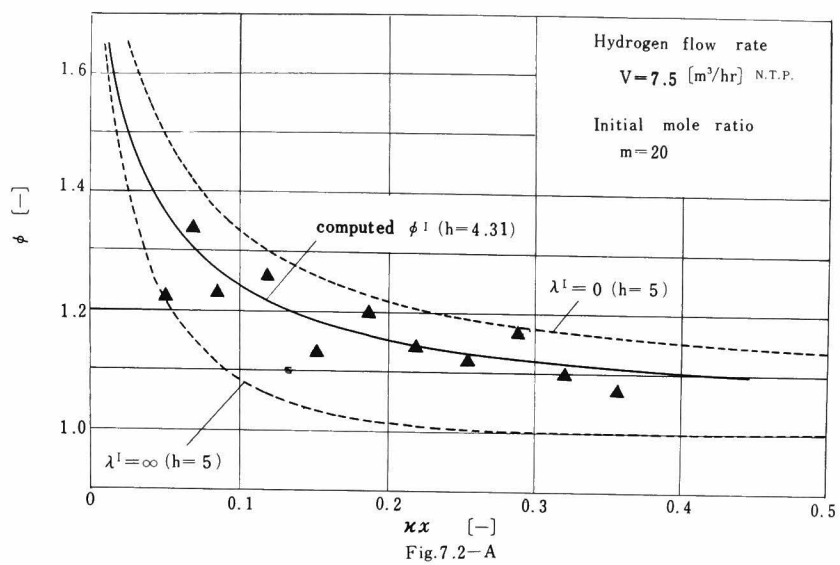
Fig. 7.1 から

$$\left(\frac{dt_m}{dL}\right)_{L=8} = -0.70 \quad [^\circ/cm]$$

$$t_m = 149.0 [^\circ C]$$

であるから、(7.7) 式によって

$$\begin{aligned} \phi_{real} &= \frac{(2.5)}{(2)(0.02119)} \left\{ \frac{(1016.6/3.518)(0.0242) - (-0.70)}{149} \right\} \\ &= 1.34 \quad [-] \end{aligned}$$



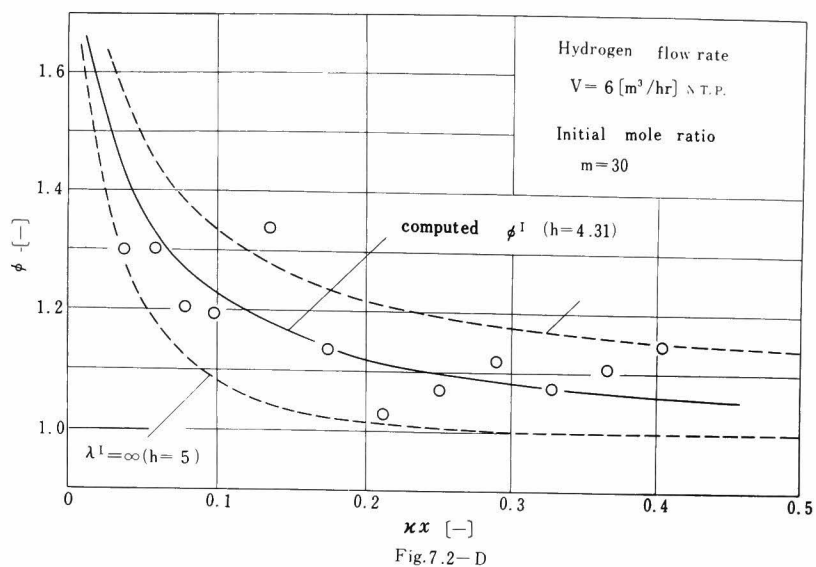


Fig.7.2-D

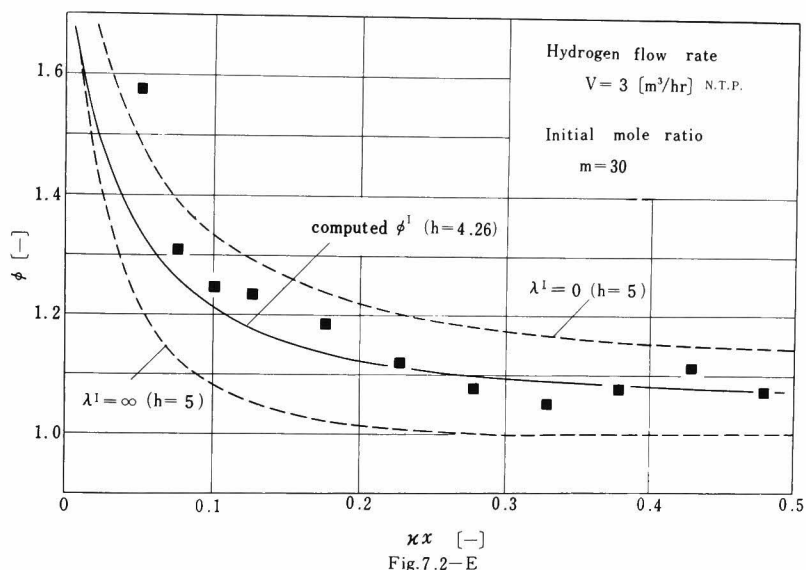


Fig.7.2-E

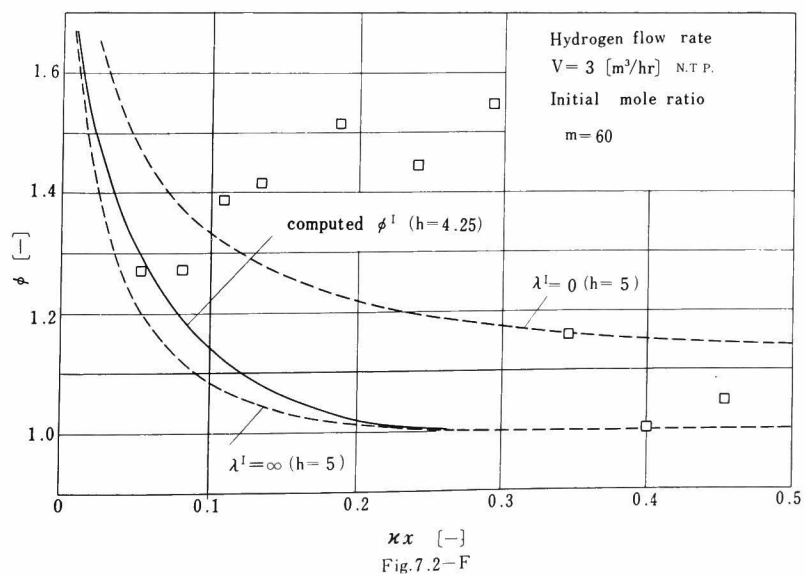


Fig.7.2-F

この ϕ_{real} の値を Fig. 7.2-A に ▲ 印で示した。そして先に得た $\phi_{model}^I = 1.31$ と比較すると、両者は良好な一致を示している。

オ 5 章で行なったベンゼンの水添反応の温度と反応率分布の実験データを上記の方法によって解析した結果を Fig. 7.2 に示してある。なお、参考のために、 $h_0 = 5$ における $\lambda^I = 0$ と $\lambda^I = \infty$ に対する ϕ_{model}^I の値も実線で記入してある。これらの曲線は ϕ_{model}^I の両極限を示している。

§ 7.3 考 察

オ 2 章の理論において、 h_0 に対する反応熱の影響はパラメータ h_0 の値が大きいほど顕著になることを示した。その本実験条件では h_0 の値はおよそ 4.3 と比較的小さく、反応の影響を実験的に明確にすることに困難がある。さらに 実験データの数も少なく、図上微分を伴う解析方法の欠陥などの点を考慮すれば、Fig. 7.2 に示された理論値と実験値の一致はほぼ満足すべき結果だと考えられる。 $\pi = 50$, $m = 60$ の場合 理論値と実験値とがかなり離れているが、その原因はこの場合、温度の実測値が L の大きい所で少なく、正確な温度分布図が得られないことにある。

§ 7.4 結 言

オ 4 章で行なったベンゼンの水添反応管内の温度分布と反応率分布の実験データを用いて、触媒充填層の総括伝熱係数 h_0 に対する反応熱の影響を検討した。その結果 オ 2 章で提出した反応係数 ϕ の近似的な推定理論の有用性が明らかになった。

第7章使用記号

| | | |
|------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| a_i | $= e^{-\kappa x \xi_i^2} / \eta_i$ | {-} |
| C_p | : 定圧比熱 | { kcal/kg · °C } |
| f | : 着目成分の反応率 | {-} |
| f_m | : 管断面における平均反応率 | {-} |
| G | : 質量速度 | { kg/m ² · hr } |
| ΔH | : 反応熱 | { cal/gr-mole } |
| h | $= h_w R_w / k_e$ | {-} |
| k_o | : 総括伝熱係数 | { kcal/m ² · hr · °C } |
| h_w | : 壁境膜伝熱係数 | { kcal/m ² · hr · °C } |
| k_e | : 半径方向の有効熱伝導度 | { kcal/m hr · °C } |
| L | : 管軸方向の長さ | { cm } { m } |
| M_{av} | : 平均分子量 | { kg/kg-mole } |
| m | : 反応層入口におけるベンゼンに対する水素のモル比 | {-} |
| R | : 半径方向の長さ | { cm }, { m } |
| R_w | : 反応管の内半径 | { cm } { m } |
| \bar{R} | : 代表反応速度 | { gr-mole/gr · hr } |
| R_m | : 管断面内の平均反応速度 | { gr-mole/gr · hr } |
| T | : 温度 | { °C } |
| t | : 管内基準の温度 ($t = T - T_w$) | { °C } |
| t_m | : 管断面内の平均温度 ($t_m = T_m - T_w$) | { °C } |
| t_o | : 反応層入口における温度 ($t_o = T_o - T_w$) | { °C } |
| x | $= R/R_w$ | {-} |
| y | $= L/R_w$ | {-} |
| V | : 水素流量 (N. T. P.) | { m ³ /hr } |
| α | $= \rho_B (-\Delta H) R_w / G C_p$ | {-} |
| β | $= \rho_B M_{av} R_w / G y_o$ | {-} |
| η_i | $= 1 + (\xi_i/h)^2$ | {-} |
| κ | $= k_e / G C_p R_w$ | {-} |

$$\lambda^I = 4\kappa t_0 / \alpha \bar{R} \quad [-]$$

ξ_i : 超越方程式, $\xi_i J_1(\xi_i) = h J_0(\xi_i)$ の i 番目の正根 $[-]$

ρ_B : 触媒層の見掛け密度 $[\text{kg}/\text{m}^3]$

ϕ : 熱移動に対する反応係数 $[-]$



あ　ど　が　き

本論文は筆者が京都大学工学部化学工学教室の大学院において、永田進治教授の御指導を受けて昭和34年4月から約5年間にわたって行なった研究の成果をまとめたものである。

永田教授から触媒反応装置の設計法を中心とする研究テーマを与えられたのは筆者の大学院修士課程の二回生の春であった。ちょうど、一回生のときに大学院のプロセス設計の講義において石油化学を出発点とするナイロン合成プラントの設計の課題を与えられ、筆者はその中のベンゼンとプロピレンからクメンを合成するプロセスを分担した。その時に気相触媒反応塔の設計に大いに苦心した経験を持っていたので、与えられたテーマに強い興味をいだいた。

さて、本論文では触媒反応装置の実用的な設計法の開発 それに対する実験的な検証に焦点をしばって論じてきたが、実際の反応装置設計には、反応装置の安定性と自動制御、最適化などの問題も重要な要素になる。最近 電子計算機の着しい発達を背景にこれらの新分野の研究も進展している。

一方、これらの理論、計算の基礎として、化学反応の工学的解析が重要になる。実際に工業化される反応の機構は複雑なものが多くことから、特に複合反応の速度論的取扱法の確立が要請される。

今後 反応工学が理論と実験の面で互に緊密な連携を保つことにより、その内容を豊かにし、現実に対する力強い指針となることを確信して本論文の結びとしたい。

終りに臨み 本研究の遂行に多大の御理解を示され、終始懇篤な御指導をいただいた恩師永田進治先生に心からの感謝の意をささげるとともに、有益な助言と示唆を与えられた教室の諸先生に

深甚の謝意を表する。

また 本研究の完成に、特に実験の面で常に惜しみない
協力を示された 谷山 徹 西田 弘 種田信夫、岩根重紀、堀
口靖之 鈴木 登、寺本正明、山本欣一の各氏（何れも当時化学
工学教室の学生）と、徳島大学の秋田正博士に対して深く感謝す
る。また 原稿の整理などで 伝慶一 長木修身 両君の協力を
得た。謝意を表する。

本研究には 昭和 37 年度東洋レーヨン科学技術研究助成、文
部省科学研究費（各個研究 59498） および作行会研究助成を受
けた、また 本州化学KKからは試料の一部を提供していただい
た。ここに厚く感謝の意を表する。

昭和 39 年 7 月

